CHEMISCHER TRANSPORT IN EINER WASSERSTOFF - NIEDERDRUCKENTLADUNG: DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON AMORPHEM PHOSPHOR

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

der Universität Zürich

von

René WILD

aus Urnäsch

begutachtet von

Prof. Dr. H.R. Oswald und PD Dr. S. Vepřek

Zürich 1979

Clausthal-Zellerfeld

Bönecke-Druck

CHEMISCHER TRANSPORT IN EINER WASSERSTOFF - NIEDERDRUCKENTLADUNG: DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON AMORPHEM PHOSPHOR

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

der Universität Zürich

von

René WILD

aus Urnäsch

begutachtet von

Prof. Dr. H. R. Oswald und PD Dr. S. Vepřek

Zürich 1979

Clausthal-Zellerfeld

Bönecke-Druck

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsangabe | Seite

ZUSAMMENFASSUNG 1

Teil A: TRANSPORT IM WASSERSTOFFPLASMA 2

1. GRUNDLAGEN DES PLASMATRANSPORTES 2
   1.1. Einleitung 2
   1.2. Grundlagen des Transportmechanismus 3
   1.3. Mögliche Transportmechanismen 7
      1.3.1. Die Boudouard-Reaktion 7
      1.3.2. Das Kohlenstoff/Wasserstoff-System 8
   1.4. Entladungsparameter und ihre Charakterisierung 10

2. TRANSPORTVERSUCHE 12
   2.1. Apparatur im allgemeinen 12
   2.2. Spezifische experimentelle Anordnung 14
   2.3. Wahl der Entladungsparameter 20
      2.3.1. Elektrische und allgemeine Parameter 20
      2.3.2. Der Transport von Phosphor 30
      2.3.3. Kinetische und mechanistische Daten 31
         2.3.3.1. Kinetische Messungen 32
         2.3.3.2. Vorgeschlagene Interpretation 38

Teil B: CHARAKTERISIERUNG DES TRANSPORTIERTEN MATERIALS: METHODEN, RESULTATE, DISKUSSION 41

1. ANALYTIK 42

   1.1. Inverse Voltammetrie (ASV) an Arsen und Phosphor 42
      1.1.1. Methodenwahl 42
      1.1.2. Grundlagen der Inversvoltammetrie 44
      1.1.3. Praktisches Vorgehen und experimentelle Anordnung 58
         1.1.3.1. Praktisches Vorgehen 58
         1.1.3.2. Experimentelle Anordnung 60

Seite

1.2. Andere eingesetzte Analysenmethoden 67
1.3. Resultate und Diskussion 68
1.3.1. Der Einfluss von Transportweg und Transportrate auf den Reinigungseffekt 69
1.3.2. Verunreinigungen in amorphem Phosphor 73
1.3.3. Vergleich verschiedener Analysenmethoden 76

2. STRUKTUR, MORPHOLOGIE UND EIGENSCHAFTEN DES TRANSPORTIERTEN PHOSPHORS 79
2.1. Strukturelle und morphologische Untersuchungen 79
2.1.1. Röntgenographische Untersuchungen 79
2.1.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen 80
2.1.3. Weitere strukturelle Untersuchungen 89
2.1.4. Morphologische Untersuchungen der Oberfläche 91
2.2. Stabilität gegen Luftsauerstoff und Wasser 95
2.3. Wasseradsorption und Wassergehalt 99
2.4. Wasserstoffgehalt 106
2.5. Massenspektrometrische Messungen 116
2.6. Thermogravimetrische Messungen 120
2.7. Elektronische Eigenschaften des plasmatransportierten amorphen Phosphors 121
2.7.1. Einleitung und Experimente 121
2.7.2. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit 124
2.7.3. Photoleitfähigkeit 127
2.7.4. Diskussion der Ergebnisse 129

3. SCHLUSSBETRACHTUNGEN 130

4. LITERATURVERZEICHNIS 132

5. VERDANKUNGEN 134

6. LEBENSLAUF 135

CHEMISCHER TRANSPORT IN EINER WASSERSTOFF-NIEDERDRUCKENTLADUNG: DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON AMORPHEM PHOSPHOR

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird zuerst eine Methode beschrieben, die es erlaubt, einen bemerkenswert chemisch stabilen Phosphor darzustellen. Anschliessend wird auf einige seiner Eigenschaften näher eingegangen.

Auf einige einführende Bemerkungen über den Ablauf chemischer Reaktionen unter Plasmabedingungen folgt die Vorstellung der experimentellen Anordnung und der Messergebnisse, die zur Charakterisierung dieser Bedingungen in den Versuchen führten.

Um Einblick in den Transportmechanismus zu erhalten, wurden unter beträchtlichem Zeitaufwand zahlreiche kinetische Messungen durchgeführt. Sie zeigen, dass der Transport ein chemischer Vorgang und nicht eine einfache thermische Verdampfung ist. Zur Deutung der Resultate werden zwei Mechanismen vorgeschlagen.

Beim Transport kann ein starker Reinigungseffekt im transportierten Material beobachtet werden. Zu dessen genaueren Untersuchung wurden Proben analysiert, teilweise mit einer Methode, die am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich entwickelt und angewendet wurde. Für andere, die spezielle apparative Einrichtungen bedingten, wurden sie an dafür eingerichtete Institute weitergegeben.

Zur eingehenderen Charakterisierung des dargestellten amorphen Phosphors wurden eingesetzt: Röntgenbeugungsmethoden, Elektronen- und optische Mikroskopie, Infrarot (IR)- und Ultraviolett (UV)-Spektrometrie, Thermogravimetrie und Dichtebestimmungen.

Waren die Proben derart beschrieben, konnten sie in Zusammenarbeit mit anderen Instituten mit weiteren Methoden zusätzlich untersucht werden:

Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) (Dr. J. Brunner, ETH Zürich), Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) (Hr. E. Deiss und Prof. Dr. J. Ammeter, ETH Zürich), Leitfähigkeitsmessungen (Prof. Dr. W.E. Spear, Universität Dundee, Schottland). Auch diese Ergebnisse erscheinen hier zusammengefasst.

Aehnlich wie beim Phosphor verläuft der Transport von Arsen. An diesem Material wurde deshalb die erforderliche analytische Entwicklungsarbeit geleistet und die Abhängigkeit des Reinigungseffektes von den Transportbedingungen studiert. Daneben wurden am Arsen zahlreiche Vorversuche über die Abklärung des Transportmechanismus gemacht.

Teil A: CHEMISCHER TRANSPORT IM WASSERSTOFFPLASMA

1. GRUNDLAGEN DES PLASMATRANSPORTES

1.1. Einleitung

Im Periodensystem ist der Phosphor umgeben von Elementen wie S, B, C, Si, Ge, As, Sb, Se, Te. Von diesen sind in den letzten Jahren amorphe Modifikationen dargestellt und intensiv untersucht worden. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf die elektrischen und optischen Eigenschaften gerichtet (s. z.B. Tauc 1974, Mott und Davis 1971). Es wurde dabei gefunden, dass alle diese Elemente in ihrer amorphen Form, mit Ausnahme des Schwefels, Halbleiter sind.

Das auffallende Fehlen von einschlägigen Daten über die physikalischen Eigenschaften von amorphem Phosphor (a-Phosphor) ist offensichtlich der Schwierigkeit zuzuschreiben, reines und stabiles Material herzustellen. So musste z.B. Moss (Moss 1952), der die elektrischen und optischen Eigenschaften von rotem und gelbem a-Phosphor studierte, die Proben in abgeschlossenen Glasampullen herstellen und dort die Messungen durchführen, um Kontaminierung durch die Luft zu vermeiden.

Es soll gezeigt werden, dass die Methode des plasmachemischen Transportes es ermöglicht, bemerkenswert stabilen a-Phosphor in Form dünner Schichten,

wie auch als "Bulk"-Material herzustellen (Vepřek 1972, 1975, 1976).

Der vorläufige Bericht über den plasmachemischen Transport von Phosphor wurde kürzlich veröffentlicht (Vepřek und Oswald 1975, Vepřek 1976). Hier sollen die Resultate einer detaillierteren Untersuchung über den Mechanismus des Transportes, über den Reinigungseffekt bei Phosphor und Arsen und über einige Eigenschaften von a-Phosphor wiedergegeben werden.

1.2. Grundlagen des Transportmechanismus

Als erstes soll eine kurze Beschreibung der plasmachemischen Transportmethode gegeben werden.

Der chemische Transport eines Festkörpers, A(f), geht vonstatten aufgrund einer reversiblen, heterogenen Reaktion mit einem gasförmigen Transportmittel, B(g), in der nur gasförmige Produkte gebildet werden (Schäfer 1962):

$$aA(f) + bB(g) \overset{K_p}{\rightleftharpoons} cC(g) + \ldots \quad (1)$$

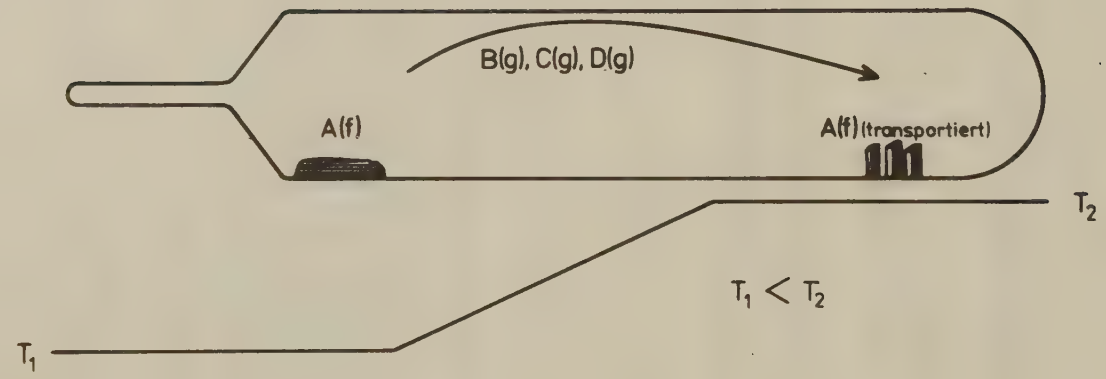
wobei

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d \cdots}{p_B^b}$$

Im üblichen Fall wird ein Temperaturgradient so eingestellt, dass die Reaktion von links nach rechts verläuft in der Zone, wo sich der Bodenkörper befindet. Im Ablagerungsgebiet wird das Gleichgewicht (1) nach links verschoben, woraus eine Abscheidung von Feststoff, A(f), resultiert, wenn die gasförmigen Produkte diese Zone erreicht haben (s. Figur 1). Um eine exotherme Reaktion handelt es sich dann, wenn $\frac{\partial K_p}{dT} < 0$. Ist $\frac{\partial K_p}{dT} > 0$, so verläuft die Reaktion endotherm.

Dabei müssen folgende Bedingungen beachtet werden:

a) $\frac{\partial K_p}{dT} \neq 0$,



Figur 1 : Allgemeiner chemischer Transport über die Gasphase in einem Temperaturgradienten.

b) das Gleichgewicht sollte nicht extrem auf einer Seite liegen,

c) die Reaktion muss reversibel sein.

Durch ein nicht-isothermes Plasma können in einem solchen System, das den Bedingungen (b) und/oder (c) primär nicht gehorcht, diese erfüllt werden. Das chemische Gleichgewicht wird durch einen Satz von Parametern beschrieben, wobei die Temperatur nur deren einer ist. Das chemische Gleichgewicht, das sich im System unter solchen Bedingungen einstellt, weicht im allgemeinen ab von demjenigen, welches dem thermodynamischen entspricht (Vepřek und Peier 1973).

Ist die Bedingung (b) nicht erfüllt, so kann man die hohe Energie eines intensiven Niederdruckplasmas benutzen, um den Chemismus des heterogenen Systems so zu verändern, dass die Reaktion im gewünschten Sinn abläuft. Man spricht dann von einer thermodynamischen Wirkung des Plasmas.

Durch eine schwache Entladung als Katalysator ist es möglich, auf die Kinetik der Reaktion und somit auf Bedingung (c) Einfluss zu nehmen. In diesem Fall ist die Wirkung des Plasmas eine kinetische.

In einem Plasma kann eine Veränderung der chemischen Gleichgewichtslage - die nötig ist, damit ein chemischer Transport stattfindet - durch eine lokale Aenderung von geeigneten Entladungsparametern, wie z.B. Entladungsstromdichte oder Temperatur des Neutralgases, erhalten werden.

Eine Aenderung der Stromdichte bewirkt eine adäquate Aenderung der Elektronentemperatur und der Elektronendichte, welche die primären mikroskopischen Plasmaparameter sind. Die erforderliche Aenderung der Stromdichte kann vorgenommen werden entweder in axialer Richtung, indem man den Durchmesser des Entladungsrohres ändert, oder es können die radialen Gradienten der Plasmaparameter benutzt werden (Vepřek 1972, 1975), wie z.B. durch eine Aenderung des Drucks.

Allgemein zeigt die Niederdruckentladung noch eine wesentlich grössere Wandelbarkeit. So kann man z.B., indem die Vorspannung des Substrats bezüglich des Plasmapotentials entsprechend variiert wird, die Oberfläche des Festkörpers einem kontrollierten Ionenbeschuss aussetzen, was sowohl die Abscheidungsrate als auch die Eigenschaften des abgelagerten Materials zu beeinflussen vermag. Hier soll jedoch die Wirkung der Vorspannung des Substrats auf Wachstumsrate und Eigenschaften des abgelagerten Films nicht weiter diskutiert werden, sondern es soll nur auf den chemischen Transport im Niederdruckplasma als solchem eingegangen werden. Diese Beschränkung wird durch die Erfahrung gerechtfertigt, dass in einem chemischen System ein Festkörper mit ausgezeichneten Eigenschaften gewonnen werden kann, wenn die Ablagerung unter Bedingungen nahe dem chemischen Gleichgewicht stattfindet. Dies ist die grundlegende Idee, die hinter allen Züchtungsmethoden von Kristallen steht, die irgendeine Art einer chemischen Umwandlung beinhalten.

Es scheint nun widersprüchlich zu sein, solche Ideen auch der Herstellung von metastabilen, amorphen Phasen zugrunde zu legen. Die einmaligen Eigenschaften des nicht-isothermen Plasmas, die zu einer Entkopplung von chemischem und thermodynamischem Gleichgewicht führen (Vepřek und Peier 1973), ermöglichen es offensichtlich, während der Ablagerung günstige Bedingungen einzuhalten, unter denen eine verstärkte Oberflächendiffusion über kurze Distanzen stattfindet, hingegen eine Diffusion über lange Distanzen fehlt. Deshalb trifft man Bedingungen an, die zur Bildung eines wohlgeordneten amorphen Gitters mit einer kleinen Dichte an Strukturdefekten führen. Es Es gibt viele Beispiele derart hergestellter amorpher Festkörper mit ausgezeichneten Eigenschaften (z.B. Hollohan und Bell 1974, Spear und LeComber 1976). Die hier zu beschreibende Herstellung von amorphem Phosphor ist eines der neuesten Beispiele dafür. Bevor näher darauf eingegangen wird, sollen mögliche Transportmechanismen und einige Plasmaparameter kurz diskutiert werden.

1.3. Mögliche Transportmechanismen

In diesem Kapitel wird je ein Beispiel für die kinetische und die thermodynamische Wirkung beim Transport im Niederdruckplasma gegeben. Dabei sollen einige neuere Ergebnisse diagnostischer Untersuchungen den Unterschied zwischen der konventionellen und der Plasmachemie beleuchten.

Als Beispiele werden der Transport von festem Kohlenstoff, C (f), zum einen in einer schwachen CO / CO_2 - Entladung und zum andern in einer intensiven Wasserstoffentladung betrachtet.

1.3.1. Die Boudouard - Reaktion

Die Boudouard-Reaktion steht als Beispiel für die kinetische Wirkung des Plasmas. Diese Reaktion wurde von Schäfer (Schäfer 1962) als Beispiel eines Systems angeführt, wo ein Transport von T_2 nach T_1, der thermodynamisch möglich wäre, nicht stattfindet wegen der hohen Aktivierungsenergie, E_{akt}, der Rückreaktion:

$$C(f) + CO_2(g) \not\rightleftharpoons 2\,CO(g) \qquad (2)$$

Die für die Rückreaktion benötigte Energie, $E_{diss}(CO)$, beträgt 257 Kcal·Mol^{-1} (1076 KJoule · Mol^{-1}). Diese hohe Dissoziationsenergie kann dem System durch eine schwache Entladung zugeführt werden. Dabei sind allgemein drei Mechanismen für die Rückreaktion zu betrachten (Vepřek 1972, Haque, Oswald, Vepřek 1975):

$$CO + e \rightarrow \begin{cases} O^- + C_\downarrow \longrightarrow O^- + CO \longrightarrow CO_2 + e & (3.1) \\ CO^* + e \longrightarrow CO^* + CO \longrightarrow \ldots\ldots \longrightarrow \\ \qquad C_3O_2 \longrightarrow 2C_\downarrow + CO_2 & (3.2) \\ C_\downarrow + O + e \rightarrow O + CO \longrightarrow \ldots \longrightarrow CO_2 & (3.3) \end{cases}$$

Die erwarteten Relaxationszeiten $\tau_{rel}(1)$, $\tau_{rel}(2)$ und $\tau_{rel}(3)$ betragen dabei

$\tau(1) \geq 0.4$ sec ,
$\tau(2) \geq 500$ sec ,
$\tau(3) \geq 22$ sec .

Um Hinweise über den betreffenden Mechanismus zu erhalten, ist es nötig, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu kennen. Mit dem Massenspektrometer wurde die "Steady-State"-Konzentration von CO_2 und CO unter strömenden Bedingungen verfolgt. Durch Variation der Durchflussrate konnte die mittlere Verweilzeit, τ_{res}, der Gasteilchen in der Entladung zwischen 0.1 und 200 s eingestellt werden. Das Verhältnis CO_2 / CO bleibt bei gleichbleibenden Plasmabedingungen solange konstant, als $\tau_{res} \gg \tau_{rel}$, nimmt aber dann ab, wenn $\tau_{res} \leq \tau_{rel}$ wird. Es wurde nun gefunden (Haque, Oswald, Vepřek 1975, 1976), dass das CO_2 / CO - Verhältnis sinkt für $\tau_{res} \leq 1.2$ sec. Die gemessene Relaxationszeit ergibt sich dabei zu ≈ 0.65 sec. Vergleicht man das mit den theoretischen Werten, so ergibt sich eine ausgezeichnete Uebereinstimmung mit $\tau_{rel}(1) \geq 0.4$ sec, so dass auf den Reaktionsweg (3.1) geschlossen werden konnte. Diese Ergebnisse bestätigen, was auch aus theoretischen Ueberlegungen hervorgeht: in schwachen Entladungen bei niederen Temperaturen herrscht der Ion-Molekül-Reaktionsmechanismus vor.

1.3.2. Das Kohlenstoff/Wasserstoff-System

Als zweites Beispiel soll der Transport von Kohlenstoff mit Wasserstoff in einer intensiven Niederdruckentladung betrachtet werden. Es zeigt die thermodynamische Wirkung des Plasmas.

Ohne vorerst auf die Einzelheiten einzugehen, wird zuerst die Art des Transportes betrachtet. In einer intensiven Wasserstoffentladung, d.h. bei einem Wasserstoffdruck zwischen 0.2 und 1 Torr, einer Durchflussrate von $\approx$ 100 Torr·ml·sec^{-1} und einem Entladungsstrom, $i_{H.F.}$, zwischen 2 und 4 A·cm^{-1} wurde fester Kohlenstoff in der Hochfrequenzladung in einem Quarzrohr von 3 bis 4 cm Durchmesser von einem Ort niederer Energie, E_1, (Neutralgastemperatur

$T_1 \simeq$ 900 K) in eine Zone höherer Energie, E_2, ($T_2 \simeq$ 1300 K) transportiert und dort abgelagert. Für diesen nicht konventionellen chemischen Transport ergaben sich zwei wahrscheinlichste Mechanismen:

a) Der Transport von Kohlenstoff wird bewirkt durch die Bildung von einfachen CH_x-Radikalen ($1 \leq x < 4$), die sich in der Zone höherer Energie wieder zersetzen unter Ablagerung von festem Kohlenstoff, dessen Dampfdruck auch bei 1300 K noch sehr klein ist.

b) In Analogie zur konventionellen Chemie ist eine andere mögliche Erklärung die, dass im thermodynamischen Gleichgewicht die Gasphase aus verschiedenen Teilchen wie z.B. CH_4, H_2, H, C_2H_2, C_2H, CH_3, CH_2, C_3, C_2, C zusammengesetzt ist. Bei einem gegebenen Druck hängt die Konzentration einer bestimmten Teilchenart stark von der Temperatur ab. Der totale Betrag von Kohlenstoff in der Gasphase, ausgedrückt durch das Verhältnis C/H, erreicht bei $p \simeq 1$ Torr ein Minimum um 1300 K (Knippenberg et al. 1967). Der chemische Transport von Kohlenstoff in Richtung höherer Energie wäre demnach einer abnehmenden "Löslichkeit" von Kohlenstoff mit steigender Temperatur zuzuschreiben. Da aber die Abnahme der Kohlenstofflöslichkeit in diesem Temperaturintervall vor allem durch eine Abnahme an CH_4 (Knippenberg et al. 1967) hervorgerufen wird, sollte im Plasma eine signifikante Menge an Methan gefunden werden.

Die Abklärung, ob Mechanismus (a) oder (b) vorherrsche, gelang mit der Matrix-Isolations-Spektroskopie (Vepřek, Cocke, Gingerich 1975). Mit Hilfe dieser Technik ist es möglich, die Zusammensetzung der Gasphase festzustellen. Es wurde dabei keine bedeutende Konzentration an Methan gefunden. Da bei dieser Methode die Teilchen "getrapt" werden bevor sie die Möglichkeit haben sich zu zersetzen, fiel somit der Mechanismus (b) ausser Betracht.

So steht fest, dass der Transport von Kohlenstoff im Wasserstoffplasma folgende Schritte einschliesst:

In der Zone, wo sich die Ladung befindet, reagieren H-Atome schnell mit dem Kohlenstoff unter Bildung von flüchtigen einfachen Wasserstoff-Koh-

lenstoff-Radikalen. Diese werden im Gasstrom in die Zone hoher Plasmaenergie transportiert, wo sie sich zersetzen aufgrund der dissoziativen Deexzitation der metastabilen Kohlenstoff-Wasserstoffpartikel, und fester Kohlenstoff wird abgelagert. Wie schon weiter oben erwähnt, ist der Gleichgewichtsdampfdruck für die direkte Verdampfung von Kohlenstoff bei einer Neutralgastemperatur von 1300 K in dieser Zone zu niedrig.

Es wurde hier bestätigt, was schon in früheren Arbeiten über den chemischen Transport im Plasma gefunden wurde: in einer intensiven Niederdruckentladung herrscht der Transport aufgrund von Reaktionen von elektrisch neutralen Radikalen und Atomen vor (Vepřek 1972, 1973, Vepřek und Hauptman 1968, Vepřek und Peier 1973).

1.4. Entladungsparameter und ihre Charakterisierung

In diesem Abschnitt sollen in allgemeiner Form die wesentlichen Entladungsparameter kurz vorgestellt, sowie die zu ihrer Charakterisierung nötige Ausrüstung diskutiert werden. Eine detailliertere Beschreibung der effektiven Versuchsparameter beim Transport folgt im Teil A, Kapitel 2.3. Wahl der Entladungsparameter.

Da der Transport von Phosphor und Arsen in einer Niederdruckentladung (Druck $\simeq 10^{-2}$ bis einige Torr, an die Entladung abgegebene Leistung $\simeq 10$ bis 10^3 Watt) durchgeführt wurde, ist die folgende Beschreibung nur dafür typisch. Eine s i n n v o l l e Charakterisierung ist nötig, um experimentelle Daten verschiedener plasmachemischer Arbeiten vergleichen zu können.

Weil für einen Transport das Plasma zum mindesten über eine Zone von einigen cm mehr oder weniger homogen sein sollte, hat sich eine Radiofrequenz-Entladung für diesen Zweck als am geeignetsten erwiesen. Die Entladung wird in einem Quarz- oder Pyrexrohr zwischen zwei äusseren Elektroden durch kapazitive Kopplung aufrecht erhalten. Eine H.F.-Spannung wird dabei durch einen mit den Elektroden verbundenen H.F.-Generator bei Frequenzen zwischen $\simeq$ 20 und 100 MHz

angelegt. Bei kleineren Frequenzen steigt die Spannung, die an die äusseren Elektroden gelegt wird, um die Entladung aufrecht zu erhalten, stark an, bei höheren Frequenzen stellt sich das experimentelle Problem, in grösseren Volumina ein homogenes Plasma zu erhalten.

Der Transport in einer Niederdruckentladung wird mit makroskopischen und mikroskopischen Parametern beschrieben. Als makroskopische Parameter der Entladung sind gewünscht: der Durchmesser des Entladungsrohres, Abstand der Elektroden, Anregungsfrequenz, Entladungsstrom, Gasdruck, Durchflussrate und auch möglichst detaillierte Angaben über die verwendeten Chemikalien. Daneben sollten die Neutralgastemperatur und die axiale Feldstärke gemessen werden.

Mit Hilfe dieser Parameter ist es möglich, die wichtigsten mikroskopischen Parameter zu berechnen oder sie zum mindesten mittels Angaben aus der Literatur abzuschätzen. Zu den wichtigsten mikroskopischen Parametern sind Elektronenkonzentration und Elektronentemperatur, sowie der Dissoziationsgrad zu zählen.

Für die Messungen werden eine Reihe von Geräten benötigt. Zum Einstellen und zur Kontrolle der elektrischen Parameter hat sich ein modernes Oszilloskop als geeignet und an die jeweiligen Erfordernisse sehr anpassungsfähig erwiesen. Mit ihm lassen sich sowohl Hochfrequenzstrom (H.F.-Strom) und Hochfrequenzspannung (H.F.-Spannung), als auch die axiale elektrische Feldstärke, E, leicht und schnell bestimmen, wobei nur darauf zu achten ist, dass die Sonde bei der geerdeten Elektrode angebracht und dass der kapazitive Strom vom gemessenen Wert abgezogen wird.

Steht aus Kostengründen kein Oszilloskop zur Verfügung, so können für den täglichen Gebrauch einfach gebaute Hochfrequenzvolt- und -ampèremeter eingesetzt werden, die leicht und mit geringem Kostenaufwand auch selbst zusammengesetzt werden können.

Um die Temperatur des Neutralgases zu messen, hat sich ein kleines Gasthermometer aus Quarz, dessen Oberfläche mit Phosphorsäure "vergiftet" wurde, und das mit Stickstoff bei $\simeq$ 250 Torr gefüllt ist, als sehr brauchbar erwiesen.

Die Druckdifferenzen, die proportional zur jeweiligen Temperatur sind, werden mit einem U-Manometer, das mit einer Indium-Gallium-Legierung gefüllt ist, bestimmt.

Eine recht genaue Messung des Dissoziationsgrades schliesslich ist mit der "Wrede-Harteck"-Messanordnung möglich. Der Aufbau einer solchen Messanordnung ist in ihren Einzelheiten beschrieben worden von Schötzau und Vepřek, 1975.

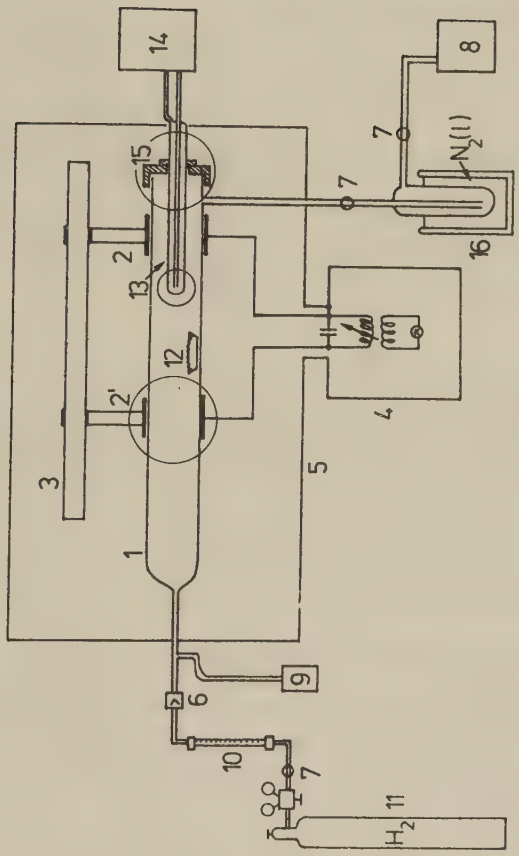
2. TRANSPORTVERSUCHE

In diesem Teil soll zuerst die Apparatur beschrieben werden, wie sie allgemein für einen Plasmatransport verwendet werden kann. In einem zweiten Abschnitt wird dann im einzelnen geschildert, welche spezifischen Modifikationen zur Anwendung kamen, um die einzelnen Probenarten abzuscheiden. Schliesslich wird in einem dritten Abschnitt auf die Entladungsparameter eingegangen, wie sie für den Transport im Experiment eingestellt worden sind.

2.1. Apparatur im allgemeinen

Schematisch ist die für einen Transport in einem intensiven Niederdruckplasma geeignete Apparatur in Figur 2 gezeichnet. Die eingekreisten Zonen zeigen dabei die wichtigsten Teile, die jeweils nach der Art der gewünschten Abscheidung an die spezifischen Erfordernisse angepasst wurden. Eine eingehendere Diskussion dieser Teile findet sich im Abschnitt 2.2.

Die Apparatur besteht aus einem Entladungsrohr aus Quarz (1) mit zwei äusseren Elektroden (2,2'). Diese sind an einem Korundstab (3) aufgehängt. Die Elektroden sind mit dem der Impedanz angepassten Stromkreis eines H.F.-Generators (4) (Frequenz 27 MHz) verbunden und einseitig geerdet. Das ganze Entladungsrohr ist von einem Faradaykäfig (5) umgeben. Der geforderte Gasdruck und die Durchflussrate werden mit Hilfe eines Nadelventils (6), Vakuum-Hahnen (7) und einer Oel-Rotationspumpe (8) eingestellt. Die Kontrolle erfolgt mit einem mit Silikonöl gefüllten U-Manometer oder mit einem Pirani-Vakuummeter (9) und einem Flow-Meter (10). Die Apparatur wird durchwegs mit Viton-O-Ringen vakuumdicht gehalten, einschliesslich des Abschlussflansches (15) aus Aluminium. Die Leckrate beträgt ≤ 1.1 Torr·ml·sec^{-1}.



Figur 2: Schematische Versuchsanordnung für den Transport in einer H.F.-Niederdruckentladung.

Der Wasserstoff mit einer Reinheit von höher als 99.999 % wird von einem Druckzylinder (11) geliefert. In einem Quarzschiffchen (12) wird roter amorpher Phosphor (techn. Qualität, Merck, Art. No. 7270 Lab.) oder Arsen (Qualität rein, Bender & Hobein) in das Entladungsrohr eingeführt und dort unter Vakuum sorgfältig entgast und ausgeheizt.

Um die Abscheidungstemperatur zu kontrollieren, wird ein "Kühlfinger" (13) verwendet. Seine Temperatur wird durch strömendes Wasser oder Silikonöl, die von einem Thermostaten (14) umgewälzt werden, konstant gehalten. Mit Hilfe beweglicher und wärmeisolierter Verbindungen kann der Kühlfinger (d.h. der Abscheidungsort) in axialer Richtung verschoben werden.

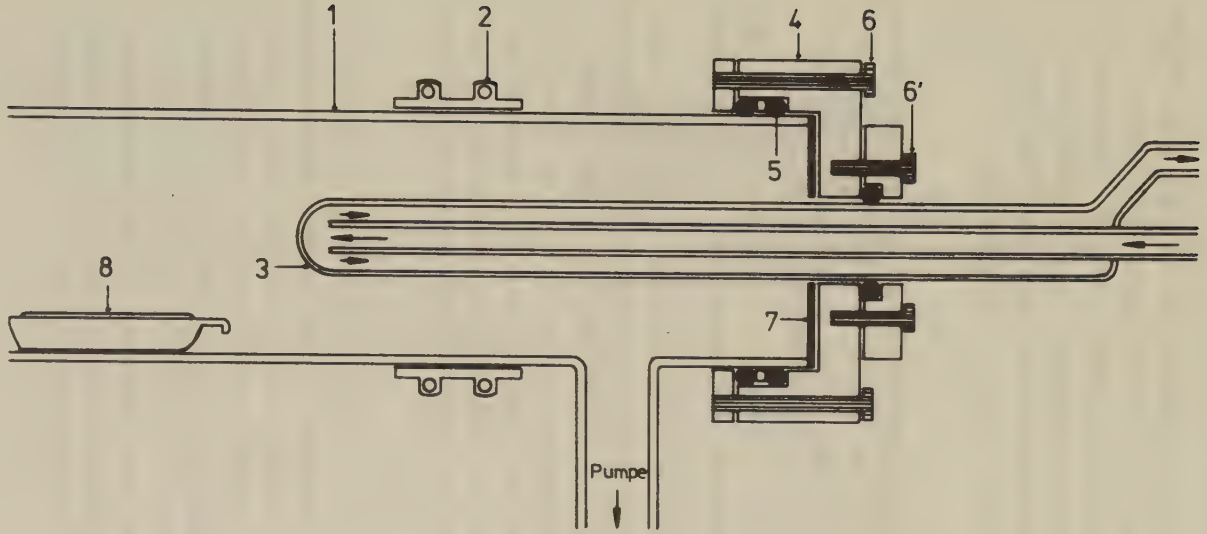
Flüchtige Nebenprodukte, die sich beim Transport in geringer Menge bilden, wie z.B. weisser Phosphor, Phosphine, Polyphosphine und Arsine, werden in einer Kühlfalle (16), die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, zurückgehalten.

Mit dieser Apparatur war es möglich, je nach den spezifischen Erfordernissen, entweder Phosphor und Arsen in festen Stücken oder im Falle von Phosphor in Form gleichmässiger Schichten mit Dicken von ungefähr 0.5 bis 50 µ auf verschiedene Substrate wie Quarz, Pyrexglas, Saphir, Silizum oder Stahl abzuscheiden. Dabei wurden für die diversen Abscheidungsarten in Einzelheiten sich unterscheidende Anordnungen eingesetzt, wie sie näher im folgenden Abschnitt beschrieben sind.

2.2. Spezifische experimentelle Anordnungen

Für die Abscheidung von Proben in festen Stücken, wo eine einheitliche Dicke nicht von massgebender Bedeutung war - z.B. für analytische oder strukturelle Untersuchungen - wurde die einfache Anordnung, wie sie in Figur 3.1 dargestellt ist, verwendet.

Das Entladungsrohr aus Quarz (1) mit einem inneren Durchmesser von 44 mm ist mit zwei horizontal verschiebbaren, ringförmigen Kupferelektroden (2) versehen. Diese haben einen inneren Durchmesser von 50 mm und eine Breite von 40 mm und werden mit Wasser gekühlt, um eine Ueberhitzung durch dielektrische



Figur 3.1. : Detailzeichnung des Entladungsrohres für die Abscheidung von Schichten.
Legende s. Text.

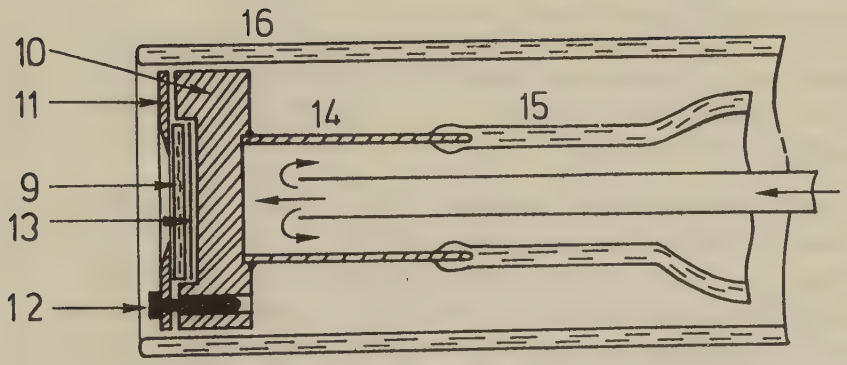
Verluste und Beschädigung des Entladungsrohres zu vermeiden.

Nach dem Transport des Edukts aus dem Quarzschiffchen (8) wurden die Proben auf einem einfachen Kühlfinger (3), der bei der gewünschten Temperatur thermostatisiert war, abgeschieden. Der Kühlfinger bestand in diesem Fall aus zwei miteinander verschmolzenen Quarzrohren, wovon das äussere vorne rundgeschmolzen war und einen Aussendurchmesser von 13 mm aufwies. Die Thermostatisierflüssigkeit zirkulierte dabei in der angegebenen Pfeilrichtung.

Das Entladungsrohr wurde mit einem Aluminium-Flansch (4) und Viton-O-Ringen (5), deren Pressung mechanisch mittels je vier Schrauben (6, 6') erfolgte, vakuumdicht gehalten. Der Flansch wurde mit einer Teflonscheibe (7) gegen die Entladung hin geschützt. Die zweiteilige Bauweise des Flansches erlaubte es, den Kühlfinger in axialer Richtung zu verschieben und so den Abstand zum Schiffchen und die Stellung bezüglich der Elektroden zu variieren.

Für physikalische Untersuchungen war es von Bedeutung, einheitliche Proben mit definierten Oberflächen und Dicken auf verschiedene Substrate abzuscheiden. Die Wahl des Substratmaterials richtete sich nach der gewünschten Untersuchungsmethode. Der Durchmesser der Scheiben betrug 16 oder 20 mm, ihre Dicke bewegte sich zwischen 0.2 und 1.2 mm. Für diese Fälle musste der Kühlfinger als Substrathalter gestaltet werden. Mit der Anordnung wie sie im Einzelnen in Figur 3.2 gezeichnet ist, konnte ein guter thermischer Kontakt gewährleistet werden.

Das Substratplättchen (9) wurde in einem Kupferhalter (10) durch einen Aluminium-Ring (11) mittels dreier Schrauben (12) (Durchmesser 1 mm) festgehalten. Für eine gute Wärmeübertragung sorgte eine Bleifolie (13), deren Dicke je nach Durchmesser der Scheibe zwischen 0.02 und 0.04 mm lag. Der Kupferhalter war mit Silberlot mit einem Kovar-Rohr (14) mit einem inneren Durchmesser von 13 mm verbunden, das seinerseits in ein Pyrex-Rohr (15) eingeschmolzen war. Auch hier deuten die Pfeile die Strömungsrichtung der thermostatisierten Flüssigkeit an. Die ganze Halterung, als auch der hintere Teil des Kühlfingers, wurden durch ein Pyrex-Rohr (16) (Innendurchmesser $\simeq$ 25 mm)



Figur 3.2.: Detailzeichnung des Substrathalters für die Abscheidung von dünnen Filmen.
Legende s. Text.

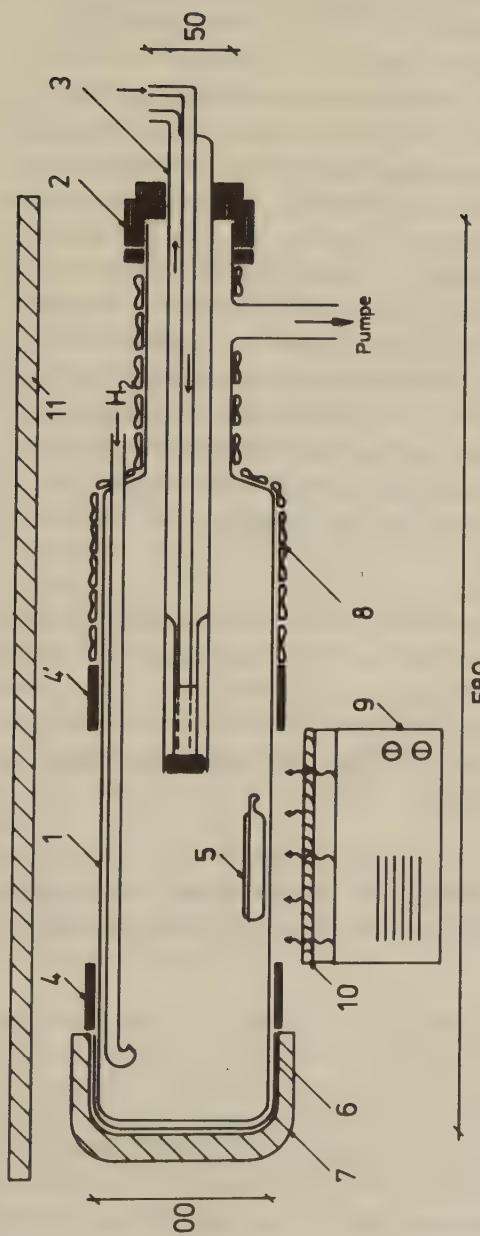
geschützt, um einen Wärmeaustausch mit dem umgebenden Plasma zu vermindern.

Diese Art der Substrathalterung gab auch die Garantie, dass das elektrische Potential an der Oberfläche des wachsenden Films nahe beim Floating-Potential des Plasmas lag. Diese Gewissheit wurde dadurch gegeben, dass der Metallhalter eine relativ kleine Kapazität bezüglich der Elektroden und der Erde aufwies, wie auch durch seine gute elektrische Isolation. Wenn nötig könnten zusätzlich sowohl die Kapazität als auch der Ableit-Widerstand kontrollierbar geändert werden durch eine entsprechende Aenderung der Vorspannung ("Bias") des Substrathalters gegenüber dem Plasma.

Mit dieser Anordnung im oben beschriebenen Entladungsrohr war es möglich, einheitliche Filme von Phosphor hinauf bis zu einer Abscheidungstemperatur von ungefähr 100°C herzustellen.

Unter gegebenen experimentellen Bedingungen ist, wie später gezeigt wird, die maximale Abscheidungstemperatur eine Funktion des Entladungsstromes (vgl. Figur 8). Da aber bei hohem Strom die Entladung in der Zone des Substrathalters eine merkliche radiale Asymmetrie zeigt, konnten oberhalb ungefähr 100°C Substrattemperatur keine Filme einheitlicher Dicke mehr abgeschieden werden. Für diese Fälle wurde die Apparatur so abgeändert, wie dies in Figur 4 gezeigt ist, wobei die apparativen Modifikationen vor allem durch den grösseren Durchmesser des Entladungsrohres bedingt waren.

Das Entladungsrohr (1) aus Quarz hatte nun einen Innendurchmesser von 94 mm in der Entladungszone und einen solchen von 44 mm in der Endzone, mit einer Gesamtlänge von 580 mm. Dadurch dass die Dimensionen in der Endzone gegenüber dem dünneren Rohr unverändert belassen wurden, war es möglich, die Rohre in der Gesamtapparatur einfach und mit kleinem Zeitaufwand gegeneinander auszutauschen, sowie den gleichen Abschlussflansch (2) und den gleichen Substrathalter (3), wie sie im einzelnen in den Figuren 3.1 und 3.2 gezeichnet wurden, zu verwenden. Die wiederum ringförmigen Elektroden (4,4') waren ebenfalls 40 mm breit, aber aus Nickel angefertigt und ungekühlt. Durch das grössere Volumen des Entladungsrohres bedingt, wies auch das Quarzschiffchen (5) grössere Dimensionen auf, um den Anteil an flüchtigen PH-Verbindungen in der Gasphase in der gleichen Grössenordnung zu halten wie im engeren Rohr.



Figur 4: Schematische Versuchsanordnung für die Abscheidung von dünnen Filmen bei höheren Temperaturen. Legende s. Text.

Verschiedene Vorkehren mussten getroffen werden, um einen Wärmeverlust durch Abstrahlung zu verhindern oder auszugleichen und so eine Ablagerung des Phosphors vor allem auf die Rohrwand zu umgehen. Ausserdem erwies es sich als vorteilhaft, das Entladungsrohr vor dem Zünden der Entladung auf die ungefähre Temperatur des Neutralgases während dem Transport vorzuheizen. Zu diesem Zweck wurde das vordere rundgeschmolzene Ende des Entladungsrohres mit einer Kappe aus einer Metallfolie (6) abgedeckt, die ihrerseits durch mit Aluminiumfolie überzogene Glaswatte (7) isoliert war. Der Teil von der (in der Zeichnung) rechten Elektrode bis zum Abschlussflansch hin war mit einer Heizbandage umwickelt (8), deren Temperatur je nach den herrschenden Verdampfungstemperaturen über einen variablen Widerstand geändert werden konnte. Das Gebiet zwischen den Elektroden konnte mit einem Warmluftgebläse (9) geheizt werden, über dem zwecks zusätzlicher Heizleistung eine Heizspirale (10) montiert war. Ueber diese ganze Anordnung wurde ein Mantel aus Glasfaserwatte gehängt, so dass sich ein Warmluftbad bilden konnte. Auf diese Weise konnte die Rohrwand leicht auf eine Temperatur von etwa 300°C gebracht werden.

In dieser apparativen Modifikation konnten nun bis zu Temperaturen von etwa 180°C Phosphorschichten mit einheitlicher und reproduzierbarer Dicke erhalten werden, doch ist dies offensichtlich nicht die obere Grenze. Dieser Wert wurde vielmehr dadurch bestimmt, dass das thermostatisierende Silikonöl bei einer höheren Temperatur nicht ohne sichtliche Verbrennungserscheinungen über längere Zeit verwendet werden konnte.

Waren eine einheitliche Dicke und eine definierte Oberfläche nicht gefordert, also, wie bereits erwähnt, zum grösseren Teil bei Proben für strukturelle und analytische Untersuchungen, so war auch eine Abscheidung im engeren Rohr bis gegen 200°C möglich.

2.3. Wahl der Entladungsparameter

2.3.1. Elektrische und allgemeine Parameter

In diesem Teil sollen die typischen Entladungsparameter gegeben werden, unter denen der Transport durchgeführt wurde. Anschliessend wird in einem zweiten Abschnitt etwas näher auf die Temperaturabhängigkeiten beim Transport eingegangen,

bevor in einem dritten einige Ueberlegungen zum Transportmechanismus angestellt werden.

Sofern nicht ausdrücklich erwähnt, wurden alle hier angeführten Messungen und Transportversuche in den Anordnungen vorgenommen, wie sie in den Figuren 2, 3.1, 3.2 und 4 vorgestellt wurden. Eine allfällige zweite, eingeklammerte Ziffer bezieht sich auf das grössere Entladungsrohr.

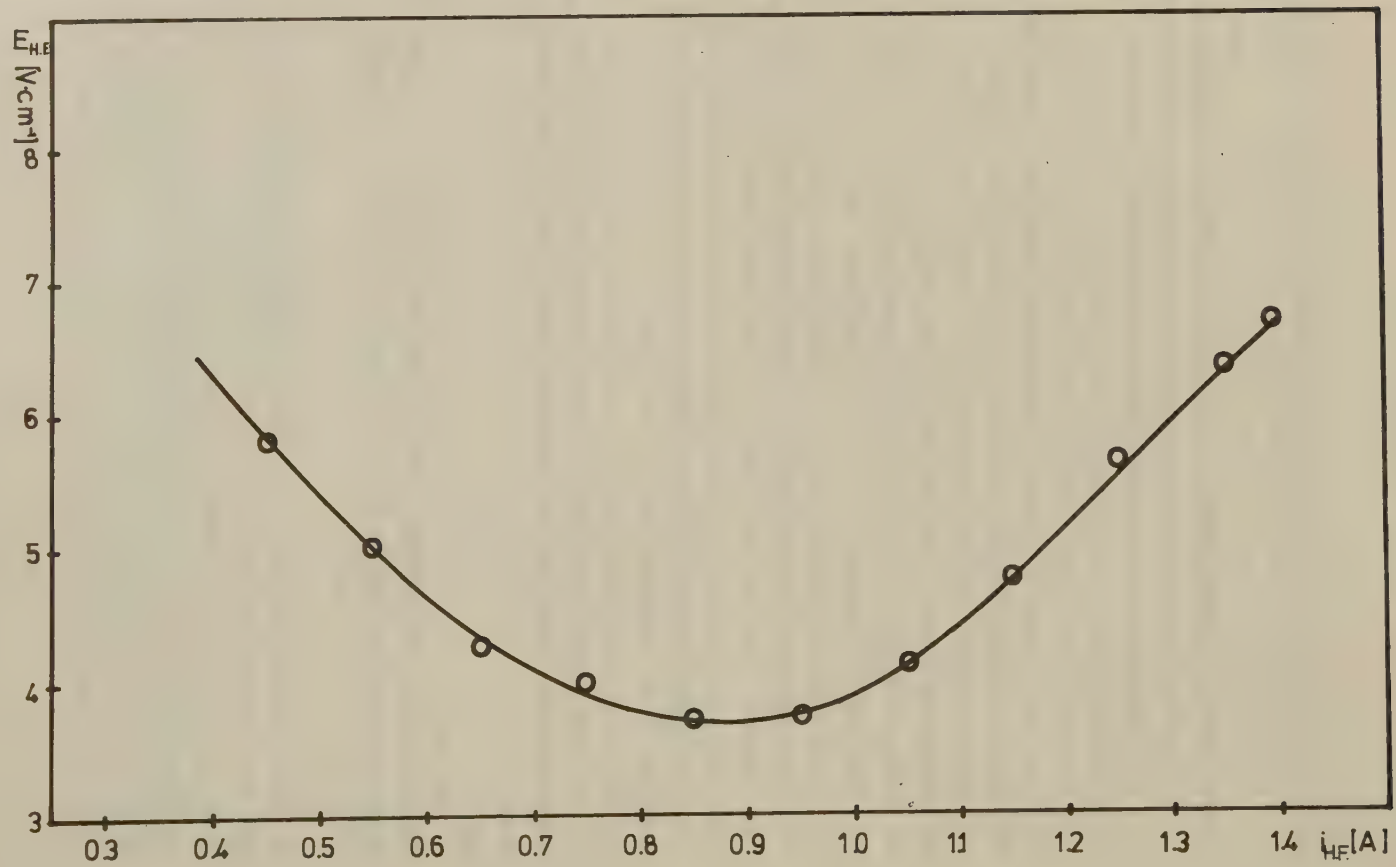
Wie schon im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, betrug der Innendurchmesser der Entladungsrohre 44 (100) mm und die Elektroden hatten folgende Dimensionen: Breite 40 mm, Innendurchmesser 50 (106) mm. Ihr Abstand mass 150 mm, für einige spezifische Messungen 255 mm. Die mittlere Entfernung des Ausgangsmaterials von der linken Elektrode betrug ungefähr 70 (60) mm. Die Front des Kühlfingers wurde bei den Transportversuchen in drei verschiedenen Stellungen mit Abständen zur linken Elektrode von etwa 120, 145 und 205 mm gehalten. Der Transport wurde bei Drucken zwischen ungefähr 0.1 und 2 Torr studiert. Zur Illustration werden die Resultate dargestellt, die bei einem Druck von 0.95 Torr (für kinetische Messungen im engeren Rohr) erhalten wurden, denn der optimale Bereich für den Transport in dieser Anordnung schien um 1 Torr zu liegen.

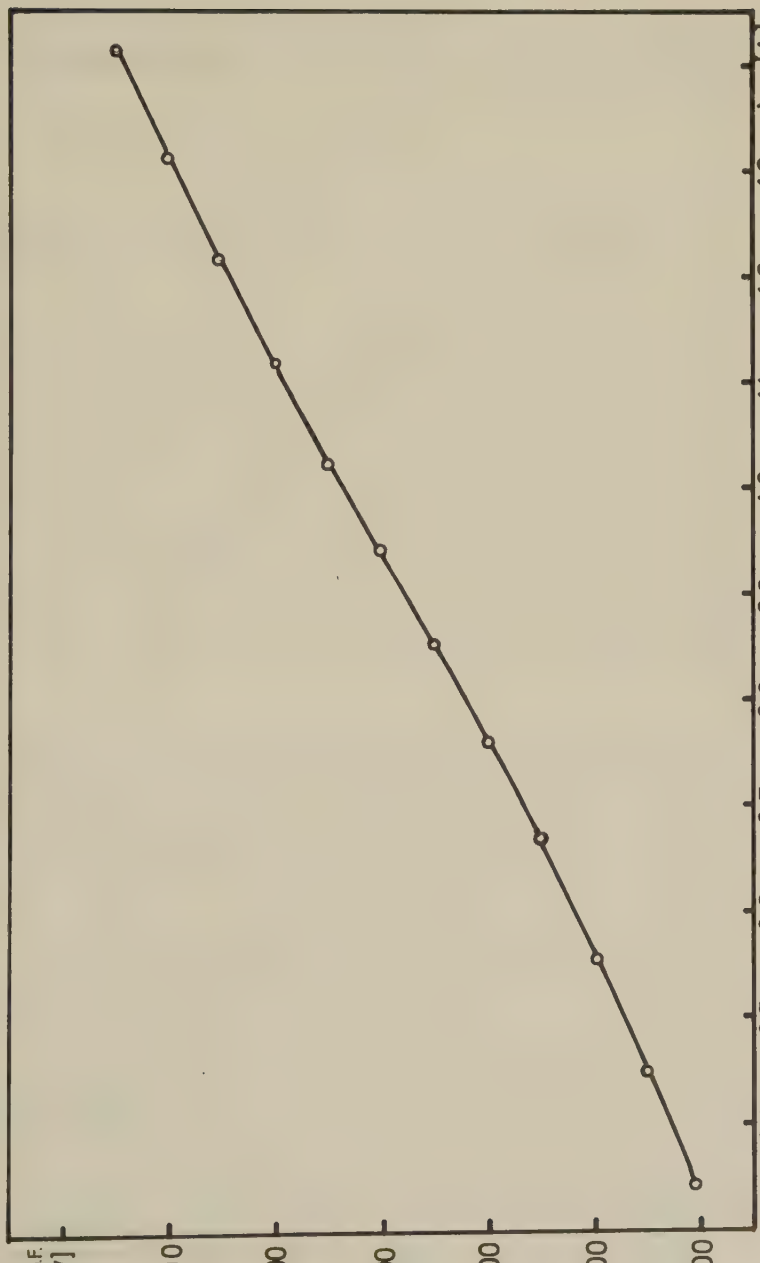
Bei den Abscheidungen im weiteren Rohr wurde dagegen vorwiegend bei einem Druck zwischen 0.5 und 0.55 Torr gearbeitet. Unter solchen Bedingungen hergestellte Proben wurden hauptsächlich bei physikalischen Untersuchungen eingesetzt.

Entsprechend der Pumpleistung und den Rohrdurchmessern der Apparatur ergaben sich für den Druckbereich 0.1 bis $\approx$ 2 Torr Durchflussraten von ungefähr 7 bis 180 Torr $\cdot$ ml $\cdot$ sec^{-1}.

Bei einem gegebenen Druck werden die Entladungsbedingungen eindeutig durch den Entladungsstrom und die axiale Feldstärke charakterisiert (s.z.B. Vepřek 1976). Figur 5.1 zeigt die Abhängigkeit der axialen Feldstärke, $E_{H.F.}$, vom Entladungsstrom, $i_{H.F.}$. In Figur 5.2 ist die totale Spannung, $U_{H.F.}$, die an die äusseren Elektroden angelegt wurde, als Funktion des Entladungsstromes

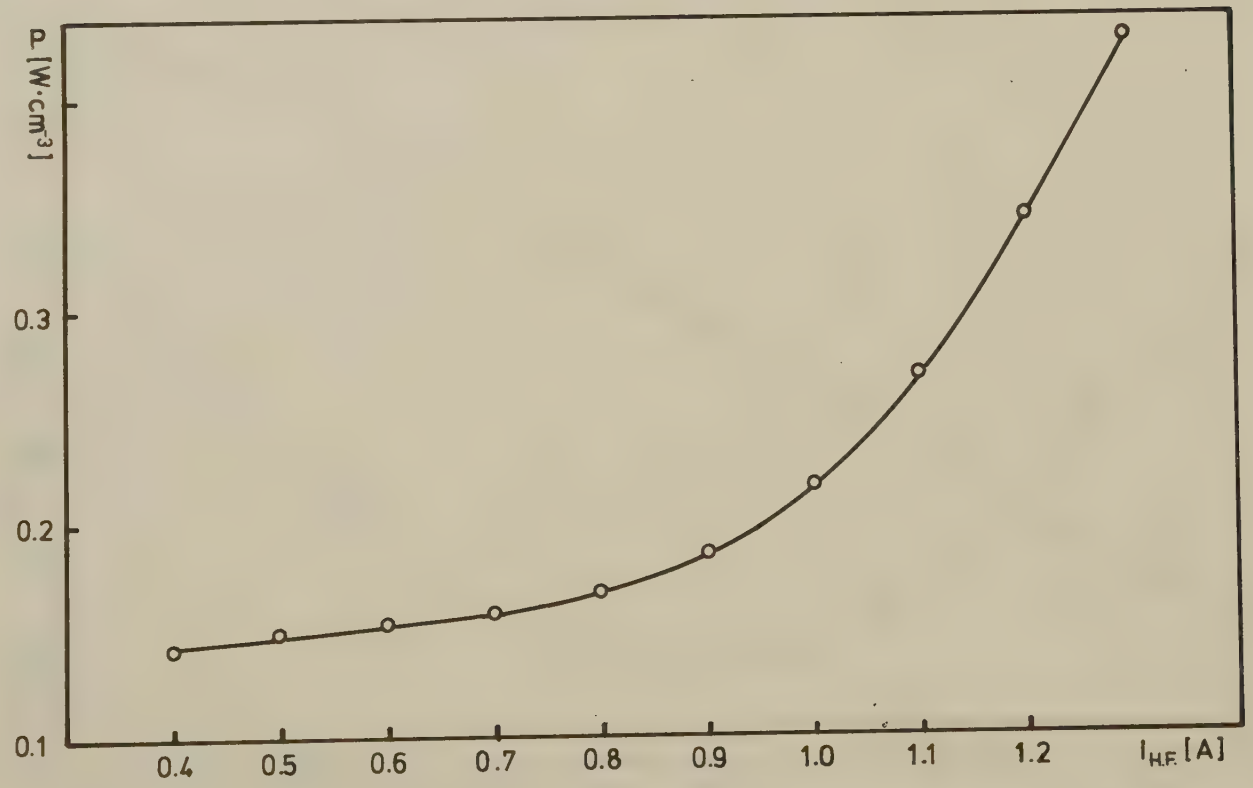
Figur 5.1.: Elektrische Entladungsparameter: Abhängigkeit der axialen Feldstärke, E, vom Entladungsstrom, $i_{H.F.}$. p = 0.95 Torr.





Figur 5.2.: Elektrische Entladungsparameter: Abhängigkeit der totalen, an die äusseren Elektroden angelegten Spannung, $U_{H.F.}$, von $i_{H.F.}$.
p = 0.95 Torr.

Figur 5.3.: Elektrische Entladungsparameter: Abhängigkeit der H.F.-Leistungsdichte, P, in der Plasmasäule von $i_{H.F.}$. p = 0.95 Torr.



aufgezeichnet. Die Messungen wurden mit Hilfe eines geeichten Oszilloskopes (Tektronix 7603) mit entsprechenden Strom- und Spannungssonden vorgenommen. Die in den Figuren 5.1 und 5.2 gegebenen Werte stellen die effektiven Werte der Wechselspannung und des Wechselstromes dar.

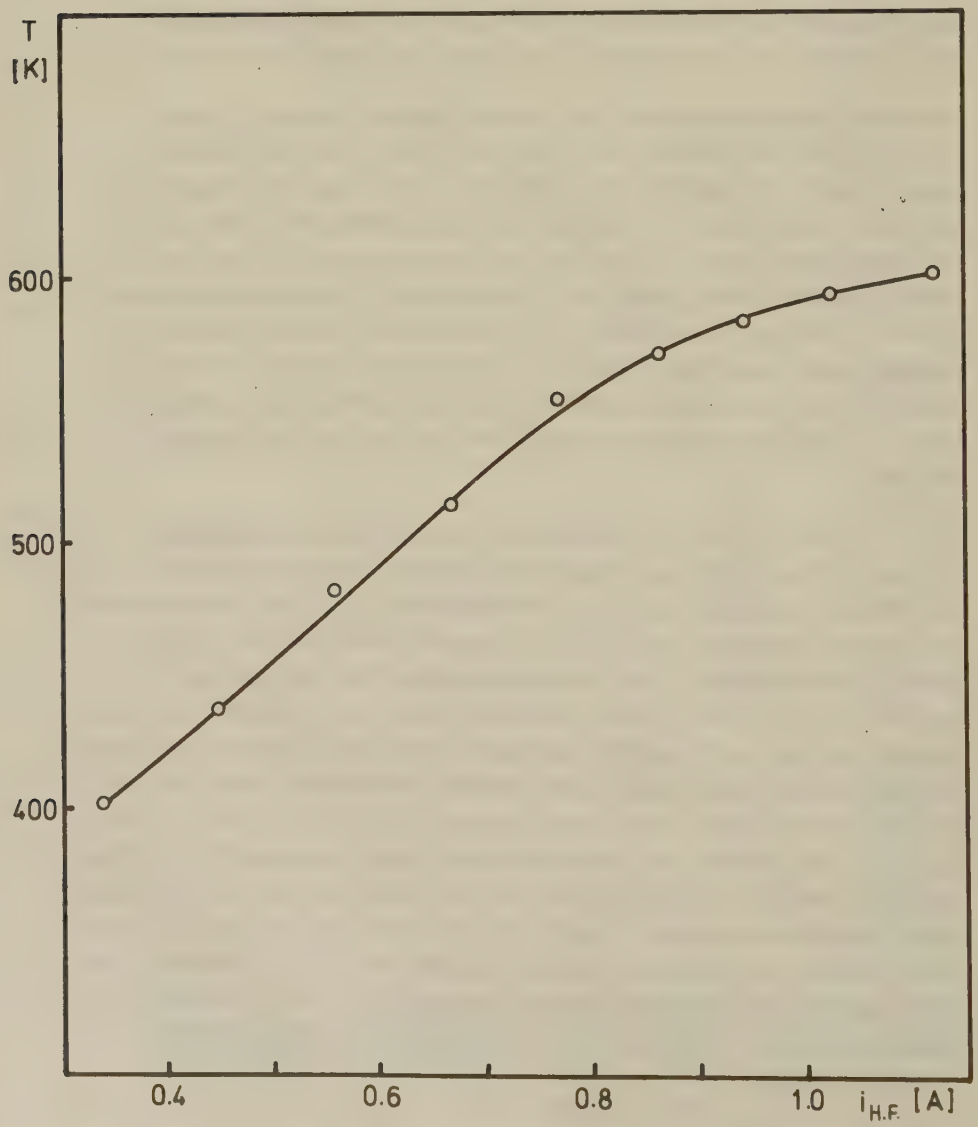
Figur 5.3 zeigt schliesslich die Dichte der elektrischen Leistung, P, die in der Plasmasäule dissipiert wurde. Die in der Elektrodenregion abgegebene Leistung hängt von der Frequenz ab und trägt nicht zum Wert von P bei.

Gleichartige Messungen wurden auch für andere Drucke im Bereich zwischen 0.1 und 2 Torr durchgeführt. Da sie aber im Grunde nichts neues ergeben, werden sie hier der Uebersichtlichkeit halber nicht angeführt. Zudem reichen die Daten in den Figuren 5.1 bis 5.3 aus, um die gewünschten Bedingungen für den chemischen Transport von Phosphor (und Arsen) einzustellen und die in dieser Arbeit gegebenen Resultate zu reproduzieren. Die Neutralgastemperatur wurde mit Hilfe von konventionellen Glasthermometern gemessen, die axial ins Entladungsrohr eingeführt worden waren. Innerhalb der Grenzen der Präzision und Richtigkeit der Messungen entsprach sie der Temperatur der Ausgangssubstanz. In Figur 6 ist die Abhängigkeit der Temperatur vom Entladungsstrom dargestellt.

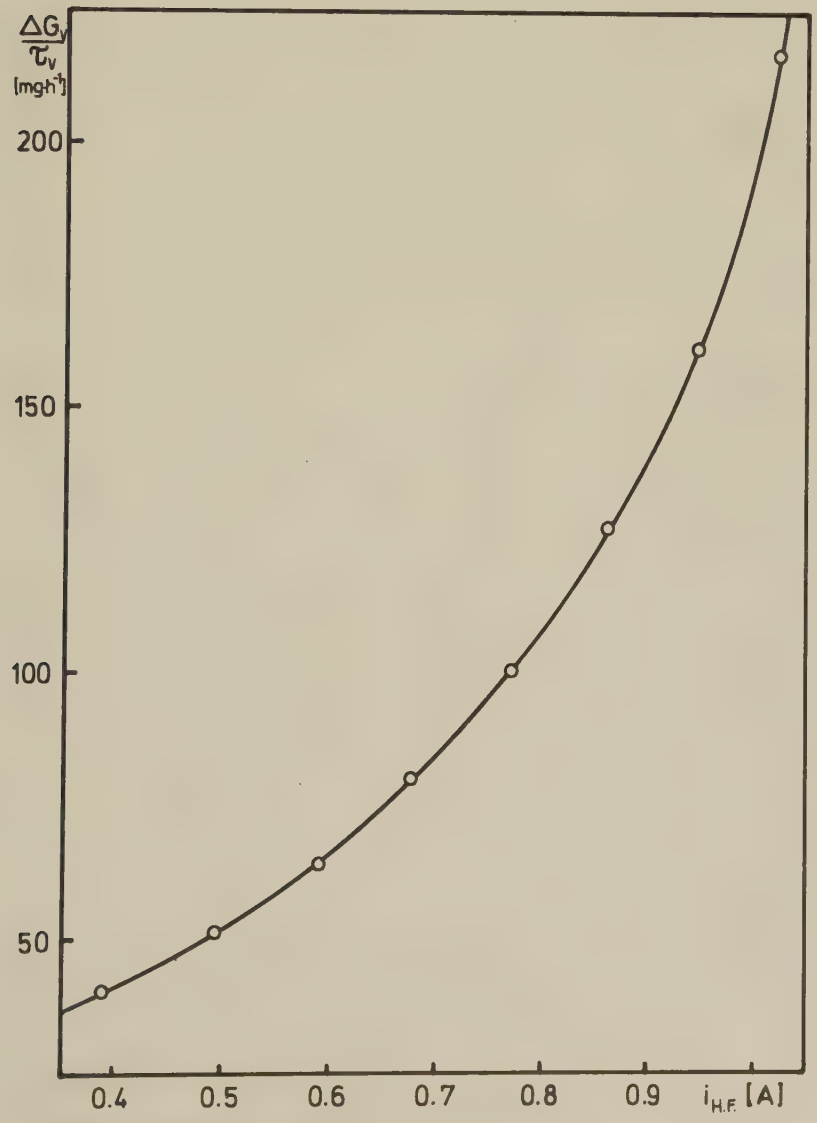
In den Figuren 7.1 bis 7.3 sieht man die gemessene Rate des Gewichtsverlustes der Phosphoreinwaage aufgezeichnet gegen den Entladungsstrom bei den Drucken 0.55, 0.95 und 2 Torr. Zu ergänzen ist, dass bei diesen Versuchen mit einem ins Entladungsrohr zusätzlich eingeschobenen Quarzrohr gearbeitet wurde. Dieses entsprach in der Länge dem äusseren Rohr, hatte einen äussern Durchmesser von 43 mm und einen inneren von 38 mm. Seine Aufgabe war es, das äussere Entladungsrohr gegen Ablagerungen zu schützen, so dass die aufeinanderfolgenden Messungen speditiv durchgeführt werden konnten, ohne die ganze Apparatur zur Reinigung demontieren zu müssen. Es hatte sich nämlich erwiesen, dass für Präzision und Reproduzierbarkeit dieser Messungen die Apparatur möglichst unverändert belassen werden sollte. Daneben mussten auch die übrigen experimentellen Bedingungen wiederholbar sein. So war es zum Beispiel nötig, immer dasselbe, gereinigte Einlagerohr zu verwenden. Es musste jedesmal etwa gleichviel Phosphor eingewogen werden, der noch nie in einem Transport verwendet worden war. Unter vergleichbaren Bedingungen musste er entgast und ausgeheizt werden.

Bei den vorgehend erwähnten spezifischen Messungen, wie auch in allen übrigen

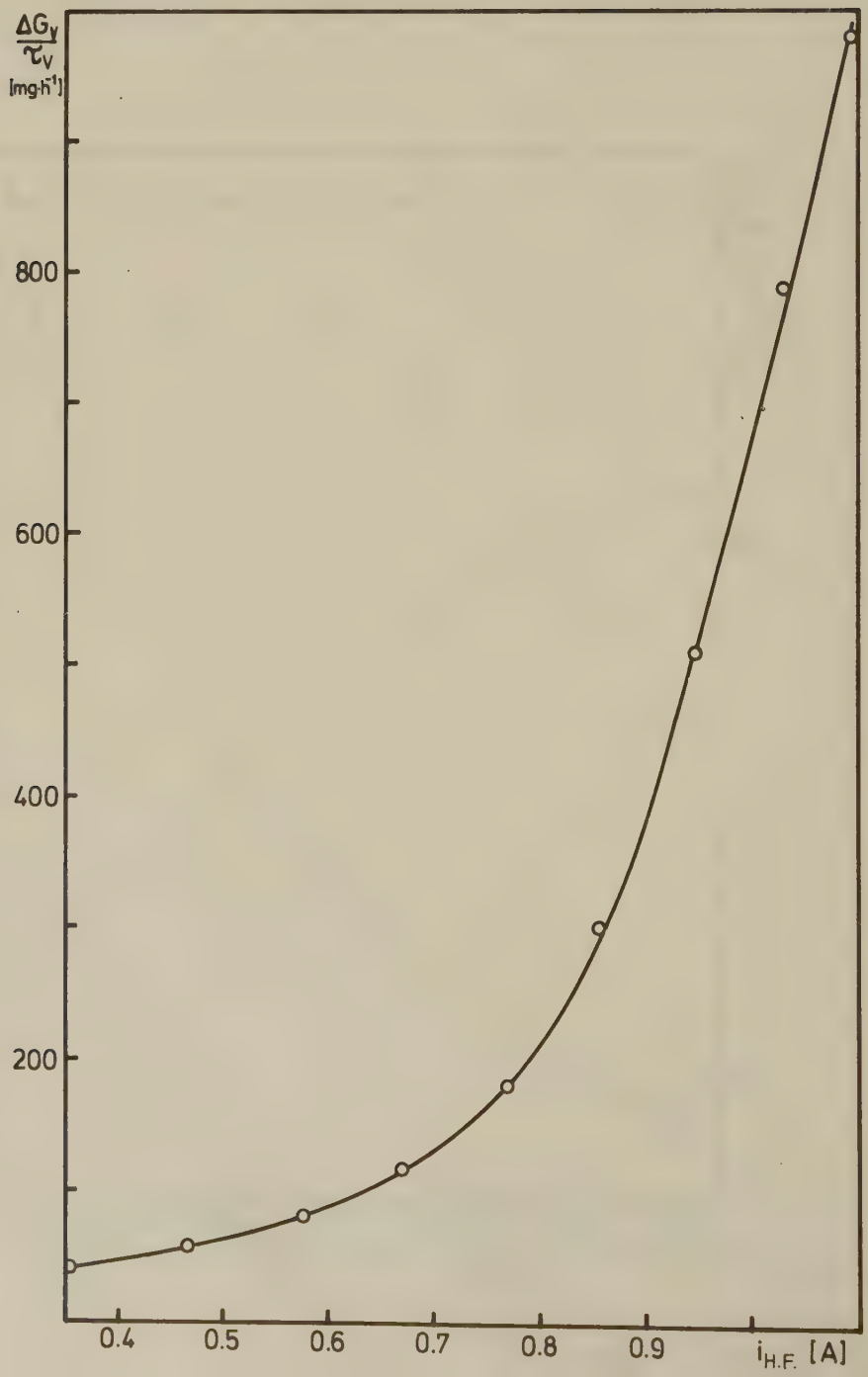
Figur 6: Abhängigkeit der Neutralgastemperatur, T, vom Entladungsstrom, $i_{H.F.}$. p = 0.95 Torr.



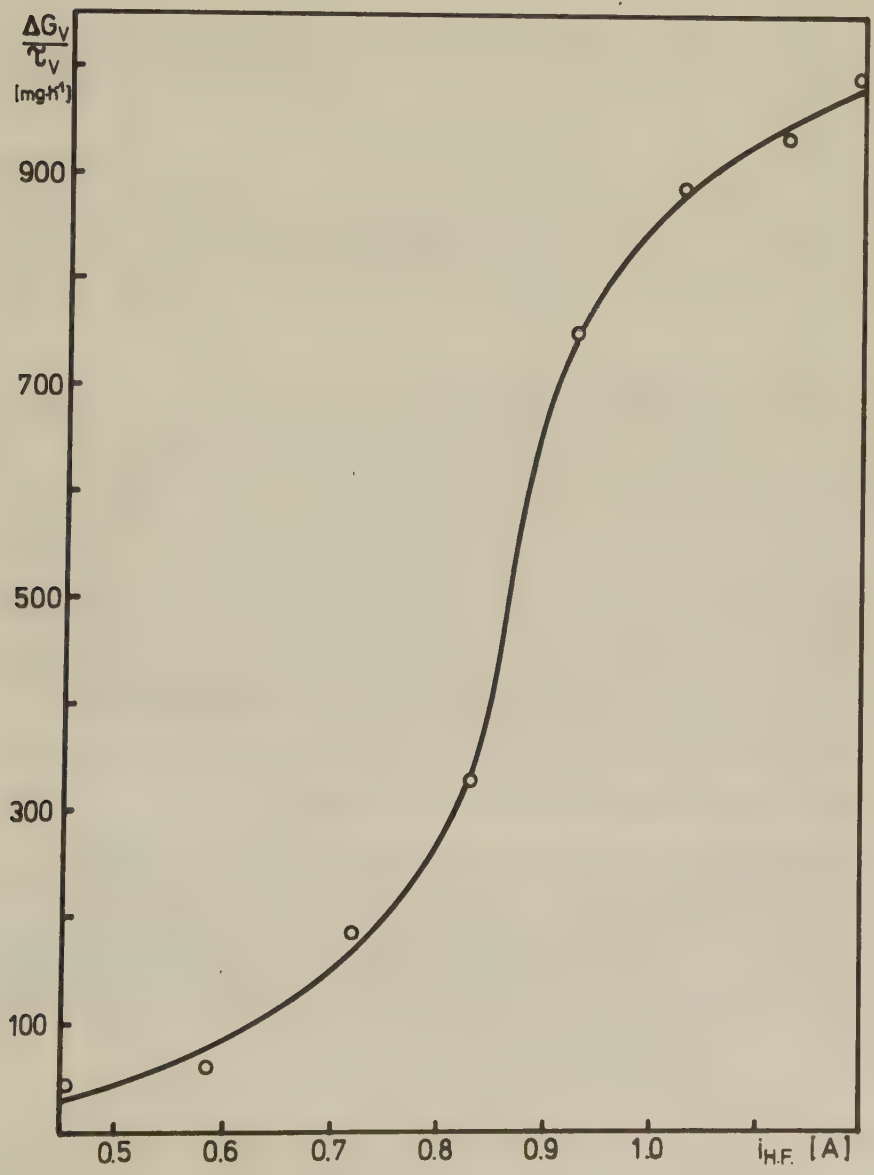
Figur 7.1.: Abhängigkeit der Verdampfungsrate, $\frac{\Delta G_V}{\tau_V}$, vom Entladungsstrom für den Druck von 0.5 Torr.



Figur 7.2.: Abhängigkeit der Verdampfungsrate, $\frac{\Delta G_V}{\tau_V}$, vom Entladungsstrom für den Druck von 0.95 Torr.



Figur 7.3.: Abhängigkeit der Verdampfungsrate, $\frac{\Delta G_V}{\tau_V}$, vom Entladungsstrom für den Druck von 2 Torr.



Fällen, über die hier berichtet wird, war der gesamte Gewichtsverlust der Ladung während des Transportes viel kleiner als ihr ursprüngliches Gewicht, wobei letzteres zwischen 2 und 5 g für das schmalere und etwa 15 g für das weitere Entladungsrohr betrug.

Die Versuche dauerten bezüglich Brenndauer der Entladung wenige Minuten für die Abscheidung sehr dünner Filme bis zu einigen Stunden für die Herstellung dicker Schichten.

Die Abscheidungstemperatur, T_D, d.h. die Temperatur des Kühlfingers, wurde im Temperaturintervall zwischen 2 und 215°C eingestellt, wogegen die Verdampfungstemperaturen, T_V, d.h. die Temperaturen der Ladung, zwischen 150°C für kleine Entladungsströme und niedere Drucke und 420°C für grosse Ströme und hohe Drucke lagen.

2.3.2. Der Transport des Phosphors

Der Transport des Phosphors findet in einem Temperaturgradienten $T_2 \longrightarrow T_1$ ($T_2 > T_1$) statt. Bei einem gegebenen Druck finden wir eine Eins-zu-Eins-Korrespondenz zwischen der Temperatur des Eduktes, T_V, und der Maximaltemperatur, $T_D(max)$, bei welcher die Ablagerung an der in die aktive Entladung reichende Frontpartie des Kühlfingers stattfinden kann (s. Figur 2). Die Messungen waren reproduzierbar bis zu Temperaturen, T_V, $\simeq$ 320°C, doch ergaben sich diesbezüglich Schwierigkeiten bei Temperaturen über 320°C wegen den hohen Verdampfungsraten. Trotzdem zeigen die Resultate, die in Figur 8 zusammengefasst sind, recht verlässlich zwei verschiedene Gebiete der Proportionalität:

für $T < 210°C$: $T_D(max) \triangleq (0 + 0.25\ T_V)°C$

für $T > 230°C$: $T_D(max) \triangleq (-250 + 1.39\ T_V)°C$

Die Temperatur, bei der die funktionale Abhängigkeit ändert, entspricht näherungsweise derjenigen, wo der Niedertemperaturbereich in den Hochtemperaturbereich übergeht (Figur 9: für Werte $1/T < 2K^{-1}$). Diese gemessene Abhängigkeit (der maximalen Abscheidungstemperatur von der Verdampfungstemperatur) kann als weiteres Indiz dafür angesehen werden, dass beim Transport keine

einfache thermische Verdampfung stattfindet, sondern dass vielmehr komplexe chemische Prozesse für den chemischen Transport in der H.F.-Niederdruckentladung verantwortlich sein müssen (s. auch 2.3.3.).

In der in Figur 2 gezeigten Anordnung wird Material ebenfalls in der Region des "Afterglows", links und rechts der Elektroden (2,2'), abgelagert. Dies wurde ausgenützt für die Herstellung grösserer Mengen von gereinigtem Material (bis zu 5 g $\cdot$ h^{-1} bei einer linearen Ablagerungsrate bis zu 0.5 mm $\cdot$ h^{-1}).

Zwecks kontrollierbarer Ablagerung dünner Filme von Phosphor bei kleinen Abscheidungsraten war es nötig, über längere zeitliche Perioden konstante Bedingungen einzuhalten. Es musste deshalb ein Transport von Phosphor in die "Afterglow"-Regionen vermieden werden, um Verluste der Phosphorladung möglichst klein zu halten. Dies kann durch zusätzliche Heizung dieser Zonen erreicht werden oder durch Verwendung von kürzeren Entladungsrohren mit den Elektroden an den Enden, eventuell durch eine Kombination von beidem. Diese Vorsichtsmassnahmen sind vor allem erforderlich, weil die Diffusion in der Gasphase immer über den Transport des Materials durch den Gasstrom dominiert. Das ist besonders ausgeprägt beim weiten Rohr.

2.3.3. Kinetische und mechanistische Daten

Wie in Abschnitt 1.3. beschrieben, kann das Plasma die Kinetik und die Thermodynamik einer Verdampfung und damit des Transportes sehr wesentlich beeinflussen. Sind also kinetische und thermodynamische Daten verfügbar, so ist es möglich, Einblicke in den Ablauf der Verdampfung zu erhalten und so Aussagen über einen möglichen Verdampfungs- und Transportmechanismus zu machen.

Wir beschränken uns hierbei auf die Diskussion der chemischen Verdampfung. Erste Ansätze betreffend den Mechanismus wurden aufgrund von theoretischen Ueberlegungen bereits früher aufgestellt (Vepřek 1976). In der vorliegenden Arbeit wurden detaillierte kinetische Messungen durchgeführt, die einen tieferen Einblick in den Reaktionsablauf ermöglichen.

2.3.3.1. Kinetische Messungen

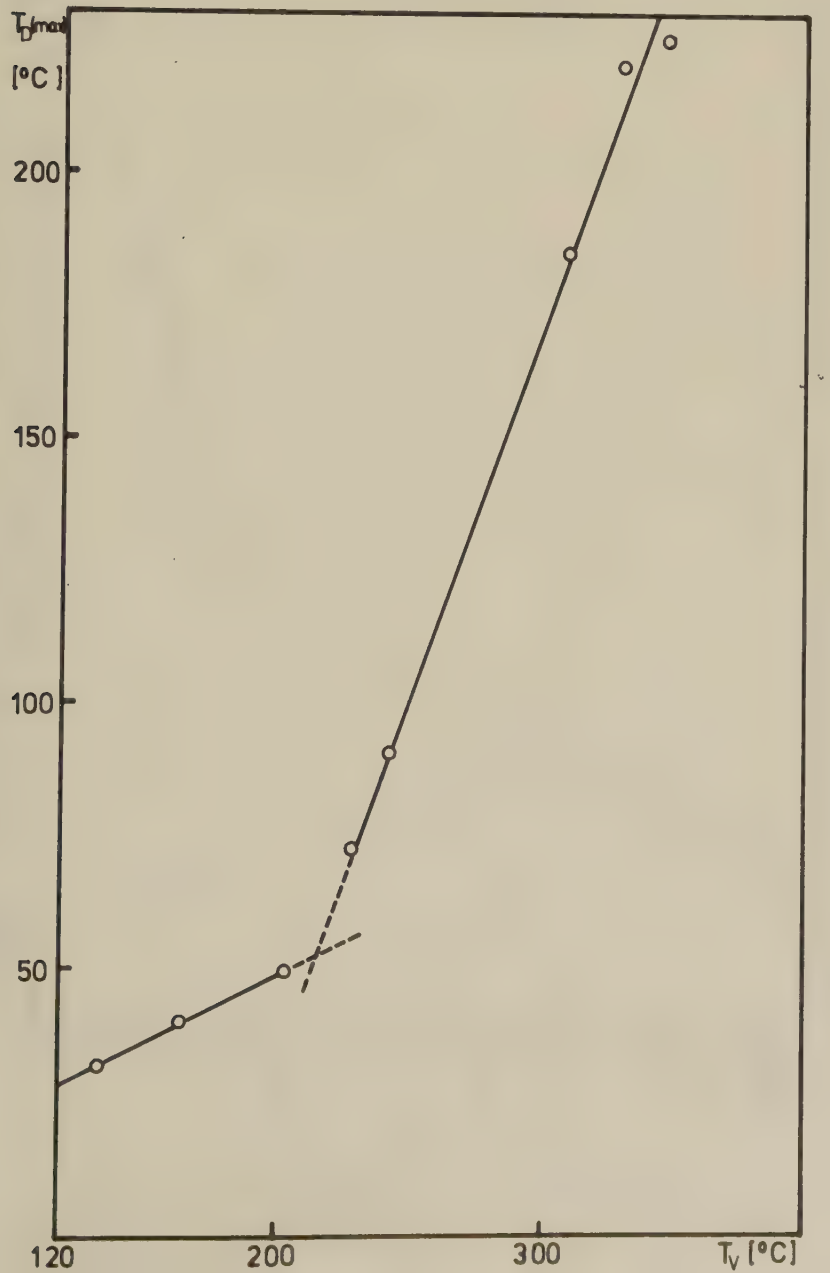
Betrachten wir die in Figur 8 wiedergegebene Abhängigkeit der maximalen Abscheidungstemperatur, $T_D(max)$, von der Verdampfungstemperatur der Probe, T_V, so fällt sofort eine ausgeprägte Aenderung der Steigung der Kurven bei etwa 220°C auf (für p = 0.95 Torr, enges Rohr). Diese Erscheinung tritt noch deutlicher hervor, wenn wir in einer Arrhenius-Darstellung den Logarithmus der Verdampfungsrate, $\log \frac{\Delta G_V}{\tau_V}$, gegen die reziproke absolute Temperatur, 1/T, auftragen, wie in den Figuren 9.1 bis 9.3 dargestellt.

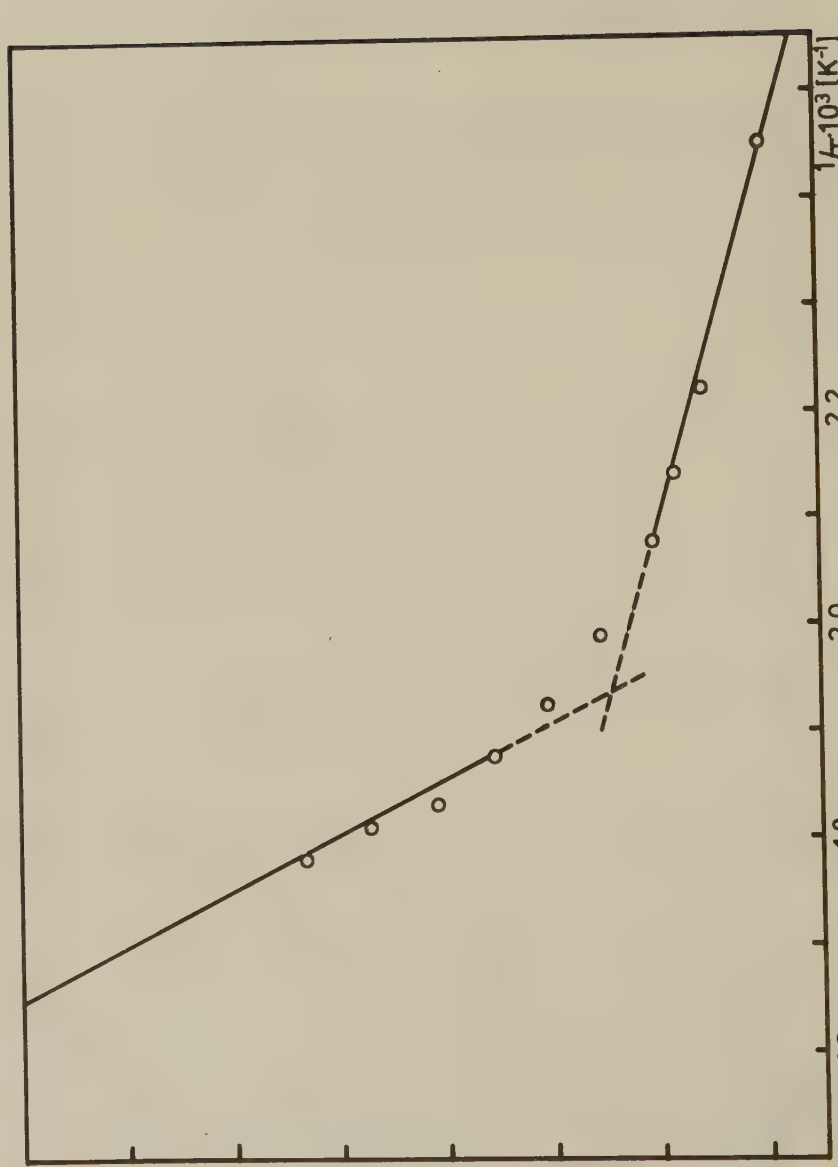
Tabelle 1 gibt die Werte für die Aktivierungsenergie, E*, und den präexponentiellen Faktor, A, für die Drucke 0.55, 0.95 und 2 Torr wieder, jeweils für den tieferen und den höheren Temperaturbereich der linearen Darstellung. Angegeben ist ebenfalls die Temperatur des Schnittpunktes der beiden Geraden. Ein Vergleich der Werte zeigt eine für diese Art Messung vernünftige Uebereinstimmung, was darauf hindeutet, dass der Verdampfungs- und Transportmechanismus bei den angegebenen Drucken der gleiche ist.

Es ist auch versucht worden, gleiche Messungen bei höheren und tieferen Drucken auszutragen. Aus folgenden experimentellen Gründen konnten aber keine übereinstimmenden Resultate erhalten werden:

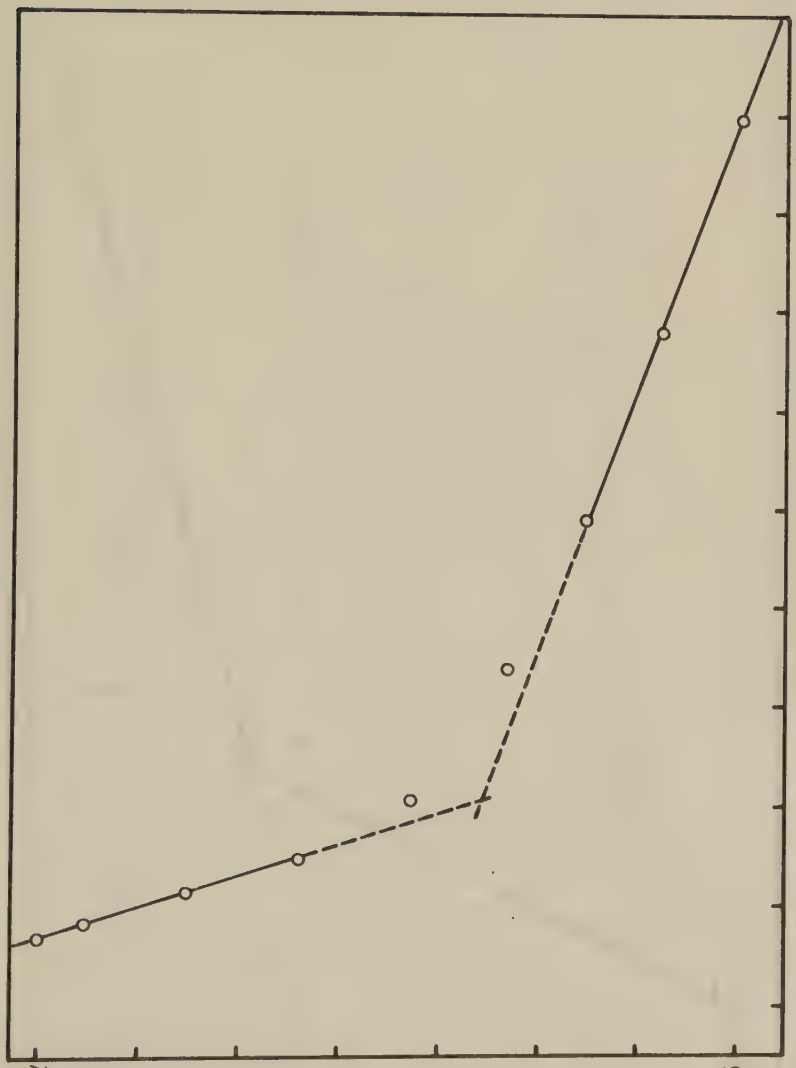
Bei Drucken unterhalb ungefähr 0.1 Torr wurde die Entladung zwischen den Elektroden wesentlich schwächer, dehnte sich aber mehr und mehr auf die Zonen ausserhalb der Elektroden aus. Diese wohlbekannte Erscheinung wird verursacht durch die zunehmenden Ladungsverluste aufgrund der Elektronendrift im Hochfrequenzfeld und könnte höchstens dadurch verhindert werden, indem merklich höhere Frequenzen angelegt würden. Auf der anderen Seite wurde bei Drucken oberhalb etwa 2 Torr der Verlust durch Verdampfung bei höheren Strömen, das heisst bei höheren Verdampfungstemperaturen, vergleichbar mit dem ursprünglichen Gewicht des Edukts, was eine deutliche Abnahme der gemessenen Verdampfungsrate bewirkte, wie in Figur 9.3 für Temperaturen über etwa 350°C bereits sichtbar wird. Mit einer grösseren Einwaage und Oberfläche des Ausgangsmaterials liesse sich hier Abhilfe schaffen, doch war dies im Hinblick auf die Vergleichbarkeit der Messresultate nicht sinnvoll.

Figur 8: Abhängigkeit der maximalen Abscheidungstemperatur, T_D (max), von der Temperatur am Verdampfungsort, T_V.



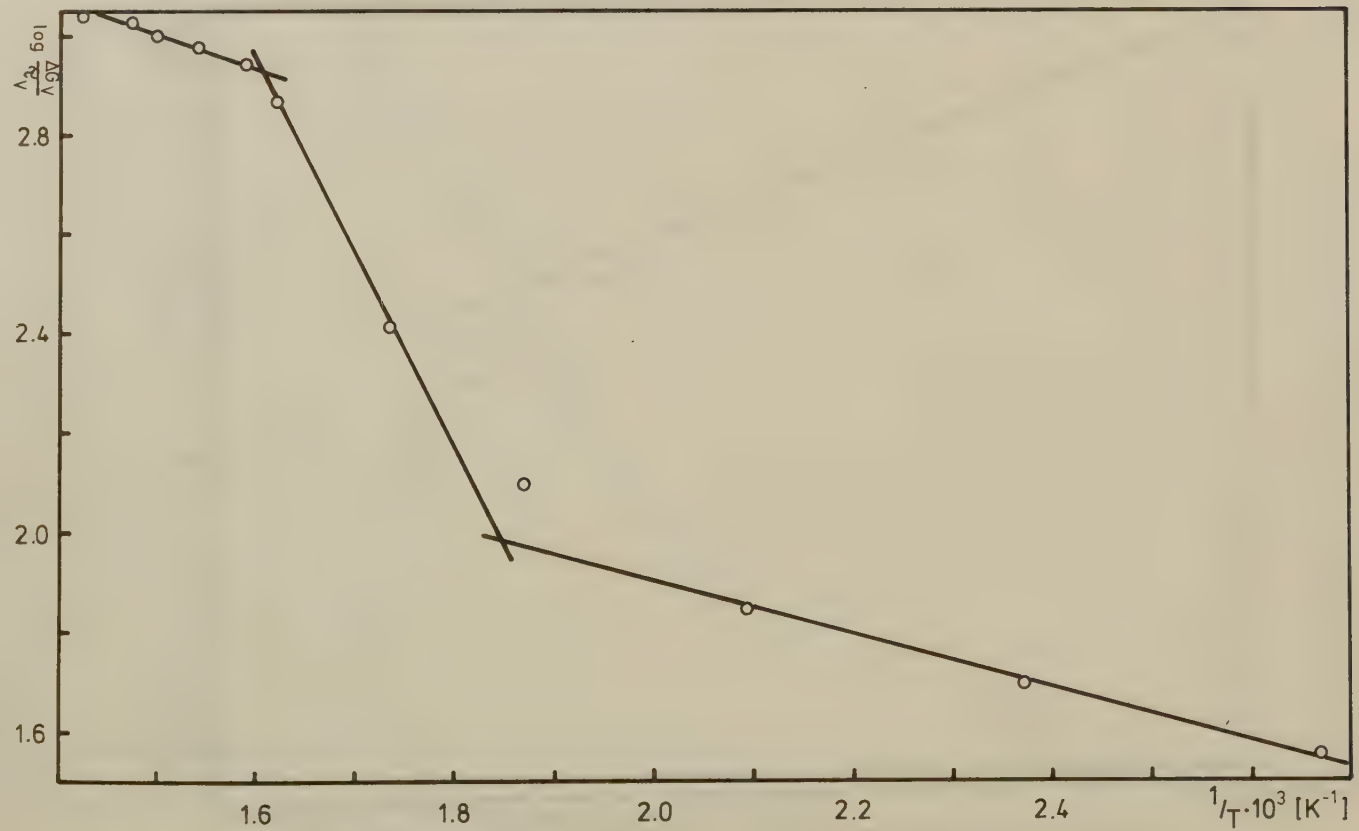


Figur 9.1.: Logarithmische Abhängigkeit der Verdampfungsrate, $\log \frac{\Delta G_V}{p_V}$, von der reziproken absoluten Temperatur, $\frac{1}{T}$, (Arrhenius-Plot) für den Druck 0,5 Torr.



Figur 9.2.: Logarithmische Abhängigkeit der Verdampfungsrate, $\log \frac{\Delta G_v}{\tau_v}$, von der reziproken absoluten Temperatur, $\frac{1}{T}$, (Arrhenius-Plot) für den Druck von 0.95 Torr.

Figur 9.3.: Logarithmische Abhängigkeit der Verdampfungsrate, $\log \frac{\Delta G_V}{\tau_V}$, von der reziproken absoluten Temperatur, $\frac{1}{T}$, (Arrhenius-Plot) für den Druck von 2 Torr.



p [Torr]	E_1^* [Kcal·Mol^{-1}]	[KJ·Mol^{-1}]	A_1 [sec^{-1}]	E_2^* [Kcal·Mol^{-1}]	[KJ·Mol^{-1}]	A_2 [sec^{-1}]	T(Knick-punkt) [°C]
0.55	2.44	10.21	$3.44\ 10^2$	17.09	71.50	$5.24\ 10^8$	244
0.95	4.85	20.29	$6.11\ 10^3$	22.22	92.97	$4.64\ 10^{10}$	287
2	2.44	10.21	$3.97\ 10^2$	18.22	76.23	$5.54\ 10^8$	269
	tieferer T-Bereich			höherer T-Bereich			

Tabelle 1: Aktivierungsenergie, E*, Präexponentieller Faktor A und Knickpunktstemperatur bei drei verschiedenen Drucken für die chemische Verdampfung von Phosphor in einer Wasserstoffentladung.

Für eine direkte thermische Verdampfung von rotem amorphem Phosphor müssten mehrere P-P—Bindungen im Gitter des Festkörpers aufbrechen, damit sich tetraedrische P_4-Molekel bilden könnten. Die dafür nötige Aktivierungsenergie, $E^*_{P(rot)}$ (thermisch), beträgt $\approx$ 58 Kcal · Mol^{-1} ($\approx$ 243 KJ · Mol^{-1}).

Andererseits würde sich aus energetischen Gründen aus der Gasphase weisser Phosphor abscheiden, da dieser ebenfalls aus P_4-Molekeln aufgebaut ist.

Bei den Transportversuchen findet man aber praktisch keinen weissen Phosphor. Die aus den Messungen errechneten Aktivierungsenergien liegen zudem wesentlich unter 58 Kcal · Mol^{-1} (vgl. Tabelle 1).

Man kann daraus schliessen, dass es sich beim Transport von rotem amorphem Phosphor nicht um eine direkte thermische Verdampfung handelt, sondern dass dieser auf einer chemischen Reaktion basiert.

2.3.3.2. Vorgeschlagene Interpretation

In diesem Abschnitt wird versucht, die Messergebnisse und die daraus erhaltenen Kurven und Werte in Form von möglichen Verdampfungs- und Transportmechanismen zu interpretieren.

Die in Tabelle 1 gegebenen Werte zeigen, dass unterhalb einer Verdampfungstemperatur von etwa 220°C ein Reaktionsmechanismus mit sehr niedriger Aktivierungsenergie und niedrigem präexponentiellem Faktor die chemische Verdampfung von rotem Phosphor dominiert. Betrachtet man den für thermische Verdampfung gefundenen Wert der Aktivierungsenergie, $E^*_{P(rot)}$ (thermisch) $\approx$ 58 Kcal · Mol^{-1} $\approx$ 243 KJ · Mol^{-1}, so liegt es nahe, die Verdampfung im Plasma als chemischen Vorgang zu deuten. Aehnliches gilt auch für den Bereich oberhalb ungefähr 220°C, wo die Aktivierungsenergie zwar höher als im Niedertemperaturbereich ist, aber bedeutend niedriger als im Fall der thermischen Verdampfung.

In der folgenden Diskussion gehen wir von der Annahme aus, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Desorption einer phosphorhaltigen Spezies von der Oberfläche ist. Diese Annahme erscheint aufgrund theoretischer Ueberlegungen (Vepřek 1976) gerechtfertigt.

Selbst bei einem niedrigen Dissoziationsgrad von nur einigen Prozent ist der Primärfluss der Wasserstoffatome zur Phosphoroberfläche von der Grössenordnung 10^{19} bis 10^{20} $cm^{-1} \cdot sec^{-1}$, bzw. 10^4 bis 10^5 H-Atome pro Oberflächenphosphor-Atom pro sec. Demzufolge kann man erwarten, dass - zumindest im Niedertemperaturbereich, wo die Verdampfungsrate klein ist - der Bedeckungsgrad hoch sein wird, auch bei einer relativ niedrigen Haftwahrscheinlichkeit der Wasserstoffatome an der Phosphoroberfläche (d.h. bei rund 10^{-2}). Sogar ein Bedeckungsgrad von $\theta \approx 1$ erscheint nicht unwahrscheinlich.

Die Wasserstoffatome dürften primär an den sogenannten "Dangling Bonds" (ungesättigte Valenzen) chemisorbiert werden:

$$P_{\infty}=P\cdot + H \longrightarrow P_{\infty}=P\text{-}H \quad . \qquad (6.1)$$

Eine solche Bindung ist stark, und die Wahrscheinlichkeit, dass eine PH-Spezies direkt verdampft, ist sehr klein (Vepřek 1976). Auch eine durch Wasserstoff-Rekombination assistierte Phosphorverdampfung kann vernachlässigt werden, da der Prozess

$$P_{\infty}=P\text{-}H + H \longrightarrow P_{\infty}: + P + H_2 \qquad (6.2)$$

stark endotherm ist mit $\Delta H \gtrsim 70$ Kcal $\cdot$ Mol^{-1} (293 KJ $\cdot$ Mol^{-1}).

Ebenso ist eine dominierende Rolle der Oberflächendiffusion und die Reaktion zweier oder mehrerer PH-Spezies miteinander bei derartig niedrigen Temperaturen unwahrscheinlich. Es sind also die Bedingungen geschaffen, unter denen sich ein adsorbiertes PH_2-Teilchen bilden kann, nämlich:

$$P_{\infty}=P\text{-}H + H \longrightarrow P_{\infty}\text{-}P\lessdot^{H}_{H} \quad , \quad \Delta H < 0. \qquad (6.3)$$

Für den nachfolgenden Schritt ergeben sich zwei Möglichkeiten, die im folgenden im Zusammenhang mit den oben erwähnten Messresultaten zu diskutieren sind:

1) Die PH_2-Gruppe stellt ein "aktives Zentrum" für die Oberflächenrekombination von Wasserstoffatomen dar:

$$P_{\infty}\text{-}P\lessdot^{H}_{H} + H \xrightleftharpoons{a} \underbrace{P_{\infty}\text{-}P\lessdot^{H}_{H\text{---}H}}_{\text{mögliche Konfiguration des Uebergangszustandes}} \xrightarrow{b} P_{\infty}\text{-}P:^{H} + H_2 \qquad (6.4)$$

Dabei wird ein nicht unwesentlicher Teil der Rekombinationsenergie an die Festkörperoberfläche abgegeben in Form vibratorischer Energie.

Ist die kritische Konfiguration des Uebergangszustandes (vgl. Gleichung (6.4)) erreicht, so erfolgt der Schritt (b) innerhalb von etwa 10^{-12} bis 10^{-13} sec. Im gleichen Augenblick wird auch die freigewordene Energie über die $P_{\infty}-P\lesssim$ Bindung in den Festkörper dissipiert. Es ist naheliegend, dass diese Bindung als Folge von Schwingungen der Oberflächenatome derart geschwächt werden kann, dass sie aufbricht.

$$P_{\infty}-P\lesssim^{H}_{H\text{---}H} \longrightarrow P_{\infty}\cdot + PH(g) + H_2(g), \quad \Delta H \approx 26\ \text{Kcal}\cdot\text{Mol}^{-1} \triangleq 109\ \text{KJ}\cdot\text{Mol}^{-1} \qquad (6.5)$$

Insgesamt erwartet man für einen solchen Prozess eine geringe Aktivierungsenergie und einen kleinen präexponetiellen Faktor. Im Niedertemperaturbereich unterhalb etwa 220°C (vgl. Figur 8) kann also dieser Verlauf dominieren.

2) Die direkte Verdampfung der PH_2-Molekel dürfte gegenüber dem vorherigen Fall eine bedeutend höhere Aktivierungsenergie benötigen ($E^* \approx$ einige 10 $\text{Kcal}\cdot\text{Mol}^{-1}$, da $E(P\text{-}P) \approx 52\ \text{Kcal}\cdot\text{Mol}^{-1} \triangleq 218\ \text{KJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$).

Betrachtet man nun das adsorbierte PH_2-Teilchen als eine mögliche Konfiguration des Uebergangszustandes

$$P_{\infty}=P\text{-}H + H \longrightarrow \underbrace{P_{\infty}-P\lesssim^{H}_{H}}_{\text{mögliche Konfiguration des Uebergangszustandes}} \longrightarrow P_{\infty}\cdot + PH_2\ , \qquad (6.6)$$

so ist ein recht hoher präexponentieller Faktor zu erwarten, da die freie Rotation der PH_2-Gruppe um die P-P-Bindung wesentlich zur Aktivierungsentropie beiträgt:

$$k_{(PH_2\text{-des})} = \text{æ}\frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}} \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}} \qquad (6.7)$$

$\Delta S \gtrsim 10\ \text{cal/Mol}\cdot\text{deg}$; $e^{\frac{\Delta S}{R}} \gtrsim 150$

(k = Desorptionswahrscheinlichkeit bzw. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante)

Aus diesen Ueberlegungen folgt, dass der "Hochtemperaturteil" für die chemische Verdampfung oberhalb ungefähr 220°C (vgl. Figur 8) der direkten Desorption von PH_2-Spezies zugeordnet werden kann.

Abschliessend kann festgehalten werden, dass die bisherigen Messungen und die daraus berechneten Werte die obige Interpretation, aufgrund derer der Transport von rotem amorphem Phosphor in der Wasserstoff-Niederdruckentladung einer chemischen Verdampfung zuzuschreiben ist, unterstützen.

Im Hinblick auf die komplizierten Oberflächenprozesse und die mögliche Ueberlagerung der Gasdiffusion ist dies allerdings nur als Vorschlag zu werten.

Zu einer genaueren Deutung der Messresultate wäre die Kenntnis des Dissoziationsgrades erforderlich. Da dieser in chemisch reagierenden Gasgemischen stark vermindert wird (Vepřek 1975/6), konnten genaue Messungen mit den verfügbaren Mitteln nicht durchgeführt werden. Die relativ gute Uebereinstimmung der E*- und A-Werte bei verschiedenen Drucken in Tabelle 1 deutet jedoch darauf hin, dass sich im vorliegenden Fall die Konzentration der Wasserstoffatome nicht stark ändert. Dies wird auch durch Untersuchungen an andern Systemen gestützt (C/H-System) (Vepřek 1975/6). Im übrigen kann man aus der oben erwähnten Uebereinstimmung der Messresultate schliessen, dass die Gasdiffusion die E*-Werte nur unwesentlich beeinflusst. Dagegen kann sie den gemessenen präexponentiellen Faktor unter Umständen stark herabsetzen.

Weitere Transportversuche sind hier für eine Lösung der noch hängigen Probleme nötig.

Teil B: CHARAKTERISIERUNG DES TRANSPORTIERTEN MATERIALS: METHODEN, RESULTATE, DISKUSSION

Bezüglich seiner Stellung im Periodensystem ist Phosphor ein Vertreter der halb-metallischen Elemente. Als die stürmische Entwicklung auf dem Gebiet der Halbleitertechnik einsetzte, war es im Hinblick auf die Verwendung des Phosphors in Verbindungen wie Galliumphosphid und verwandten Phosphiden von einiger Bedeutung, Aufschlüsse über seine physikalischen und strukturellen Eigenschaften zu erhalten. Diese Untersuchungen bedingten die Herstellung eines definierten, stabilen und möglichst reinen Produktes. Hier bot sich der Transport in einer Wasserstoff-Entladung als geeignetes Werkzeug an, weil damit schon bei verwandten Elementen Erfolge zu verzeichnen waren (Vepřek 1976).

Nachdem im Rahmen von ersten Versuchen beim Phosphortransport ein bemerkenswerter Reinigungseffekt festgestellt werden konnte, wurde auch das dem Phosphor benachbarte Arsen in die Transportversuche zum Zwecke der Reinigung einbezogen, um zu untersuchen, ob bei diesem Element eine ähnliche reinigende Wirkung durch den Transport im Wasserstoffplasma auftrete und ob deshalb die Methode des Plasmatransportes ganz allgemein als Mittel zur Reinigung von transportablem Material verwendet werden könne.

Für diesbezüglich verlässliche Aussagen war es somit wichtig, mittels einer empfindlichen Analytik im Edukt und im transportierten Produkt Verunreinigungen bis hinunter in den ppm-Bereich feststellen zu können.

In Teil B soll deshalb zuerst näher auf geeignete Analysenmethoden und hievon speziell auf die selber durchgeführten, eingegangen werden. Anschliessend folgt eine Zusammenstellung und Diskussion der erhaltenen Messergebnisse. Nach diesen Ausführungen über die Analytik sollen dann in einem folgenden Kapitel die bisher gemachten weiteren Untersuchungen und die daraus erhaltenen Resultate am transportierten Phosphor bezüglich seiner Struktur, Morphologie und physikalischen Eigenschaften vorgestellt und teilweise diskutiert werden.

1. ANALYTIK

1.1. Inverse Voltammetrie (ASV) an Arsen und Phosphor

1.1.1. Methodenwahl

Um herauszufinden, unter welchen experimentellen Bedingungen ein möglichst wirkungsvoller Transport im Hinblick auf Reinheit und Menge durchgeführt werden sollte und welche Entladungsparameter für eine verbesserte Ablagerung in einem nächsten Versuch geändert werden sollten, war es nötig, das transportierte Material möglichst unverzüglich nach dem Transport zu analysieren. Wurden die Proben an Institute weitergegeben, die auf gewisse Analysenmethoden spezialisiert waren, so konnte man zwar in den meisten Fällen umfassende Auskunft über die Verunreinigungen erhalten, doch war man gezwungen, teilweise sehr lange Wartezeiten, im extremsten Fall etwa ein Jahr, in Kauf zu nehmen. Eine solche Analyse war deshalb nur sinnvoll für die abschliessende Charakterisie-

rung eines Produktes, nicht aber für schnelle Untersuchungen im Verlauf einer Versuchsserie.

Ziel der Analyse sollte es sein, anhand einiger gefundener Verunreinigungen Aussagen machen zu können über den Reinigungseffekt in Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit und des Transportweges. Somit war es von Interesse, nach einer Methode Ausschau zu halten, die folgenden Anforderungen genügte:

a) Sie musste genügend empfindlich sein, um mindestens einige der vorhandenen Verunreinigungen reproduzierbar, quantitativ und im ppm-Bereich nachweisen zu können.

b) Die Probe musste möglichst rasch nach Versuchsende innerhalb kurzer Zeit analysiert werden können.

c) Die Analyse sollte mit den am Institut vorhandenen Mitteln durchgeführt werden können.

Unter Berücksichtigung dieser Kriterien boten sich die am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich von Dr. R. Eggli eingeführten elektrochemischen Methoden an, und unter ihnen im besonderen die polarographische und inversvoltammetrische. Da letztere die empfindlichere schien, und da die wichtigsten dazu benötigten Instrumente vorhanden und verfügbar waren, wurde schliesslich sie gewählt.

Im Verlaufe erster Untersuchungen stellte sich allerdings heraus, dass die Methode recht empfindlich auf Nebenwirkungen und Störeinflüsse reagierte, so dass eine ziemlich lange Entwicklungsarbeit nötig war, bis befriedigende und konsistente Ergebnisse mehrheitlich wiederholbar zu erhalten waren.

Im nächsten Abschnitt werden die theoretischen Voraussetzungen und Grundlegendes der Versuchsanordnung geschildert, bevor in einem weiteren das experimentelle Vorgehen und die apparativen Einrichtungen im einzelnen dargestellt werden.

1.1.2. Grundlagen der Inversvoltammetrie

Als elektrochemische Analysenmethode beruht die Inversvoltammetrie, wie viele dieser Methoden, auf der Bestimmung von Teilchen in einer Lösung. In dieser werden mittels einer Quecksilber-Elektrode Redoxreaktionen an den zu bestimmenden Ionen induziert.

Wenn man annimmt, die Lösung enthalte eine uns interessierende metallische Verunreinigung in ionischer Form, M^{m+}, so kann durch Elektronenübertragung ihr Oxidationszustand im folgenden Sinn verändert werden:

$$M^{m+} + n \cdot e \rightleftharpoons M^{(m-n)+} \qquad (7.1)$$

Dabei gibt n die Anzahl der übertragenen Elektronen an. Eine andere, allgemeinere Schreibweise für den Redoxvorgang (7.1) ist:

$$Ox + n \cdot e \rightleftharpoons Red \qquad (7.2)$$

wobei Ox die oxidierte Form, M^{m+}, des Teilchens und Red seine reduzierte Form, $M^{(m-n)+}$, bedeutet.

Ohne äussere Einwirkung steht die oxidierte Form mit der reduzierten in einem Gleichgewicht, das durch die Konstante K beschrieben wird:

$$K = \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \quad , \quad (a = \text{Aktivitäten}) \qquad (8.1)$$

oder, unter der Annahme, dass für beide Ionensorten annähernd der gleiche Aktivitätskoeffizient geschrieben werden kann,

$$K \simeq \frac{c_{Red}}{c_{Ox}} \quad . \quad (c = \text{Konzentrationen}) \qquad (8.2)$$

Letzteres ist dann der Fall, wenn die gesamte Ionenstärke der Lösung während des Redoxvorganges unverändert bleibt. Unter den bei der Analyse gegebenen Verhältnissen ist das praktisch immer der Fall, da die Lösung einen ionischen Leitelektrolyten in genügender Konzentration enthalten muss. Zudem untersuchen wir ja sehr geringe Mengen der redoxaktiven Substanz, so dass die Gesamtionen-

stärke durch den Uebergang eines Teils der Spezies M^{m+} in einen andern Oxidationszustand sozusagen unbeeinflusst bleibt.

Das Paar $M^{m+}/M^{(m-n)+}$ bildet eine elektrochemische Halbzelle, der ein bestimmtes elektrochemisches Potential, E_M, innewohnt. Um sinnvoll messen und vergleichen zu können, wird das Potential der Halbzelle als Differenz zu dem der Bezugshalbzelle $H^+/1/2\ H_2$ unter Standardbedingungen (1 M Lösungen, p = 1 Atm., T = 298 K) ausgedrückt, wobei man der Bezugshalbzelle willkürlich das Potential $E_H = 0$ zuschreibt.

Aus der Thermodynamik ist bekannt, dass man die Differenz der Freien Energie von einer elektrochemischen Zelle zur Bezugshalbzelle durch eine Potentialdifferenz ausdrücken kann.

Unter Einbezug der Gleichgewichtskonstante und bei Berücksichtigung der Standardbedingungen bezogen auf die Halbzelle $H_3O^+/1/2\ H_2$ erhält man die Möglichkeit, mit Hilfe der Nernst-Gleichung

$$\Delta E = \Delta E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \qquad (9)$$

Konzentrationsänderungen in Form von Potentialänderungen zu verfolgen. Die Gleichgewichtslage und damit das Gleichgewichtspotential, ΔE_M(Gl.), charakterisieren dabei qualitativ die Halbzelle.

In Wirklichkeit wird das Standardpotential, ΔE^o, durch verschiedene Faktoren wie pH-Bedingungen, mögliche Nebenreaktionen oder andere redoxaktive Systeme beeinflusst. Zudem bezieht man sich aus arbeitstechnischen Gründen nicht auf die Normalwasserstoffelektrode, sondern man benutzt eine gesättigte Kalomel-Elektrode (GKE) oder die analog aufgebauten $Hg/HgSO_4$- bzw. Ag/AgCl-Elektroden.

Aus diesen Gründen muss man in der Nernst-Gleichung das Normal- durch ein Formalpotential ersetzen:

$$\Delta E' = \Delta E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \qquad (10)$$

Dabei bedeutet "gestrichen" gleich "formal".

Befindet sich nun das Metallion vorwiegend im Oxidationszustand M^{m+}, so ist es möglich, durch Hinzufügen oder Wegnehmen von Elektronen den Oxidationszustand und damit auch die Konzentration dieser Ionensorte und das Potential der Lösung zu ändern. Durch Messen des dazu gebrauchten Stromes ergibt sich eine Beziehung zwischen Strom und Konzentration.

Andererseits besteht die Möglichkeit, indem das Potential bei einem bestimmten Wert konstant gehalten wird, das Teilchen M von einem Oxidationszustand in den andern zu zwingen, den hierbei fliessenden Strom zu messen und so Aussagen über die Konzentrationen zu machen.

Bei der Inversvoltammetrie arbeitet man mit einer Quecksilbermetallelektrode. Durch einen Rührvorgang erreicht man in der Lösung eine gleichmässige Verteilung des Ions M^{m+}, bis auf eine sogenannte "Diffusionsgrenzschicht" zwischen gerührter Lösung und Elektrodenoberfläche, in der die Konzentrationsverhältnisse nicht mehr durch Konvektion, sondern nur noch durch thermische Diffusion bestimmt werden. Indem man eine Spannungsdifferenz zwischen Elektrodenoberfläche und Lösung legt, baut sich diese Diffusionsgrenzschicht gleichzeitig als "elektrolytische Doppelschicht", ähnlich eines Plattenkondensators, auf.

Diffundieren die Teilchen M^{m+} durch diese Schicht und gelangen an die in unserem Fall gegenüber der Lösung negativ geladene Elektrode, so werden sie dort depolarisiert, d.h. sie nehmen Elektronen auf, sofern die Potentialdifferenz genügend gross ist. Es kann ein Strom registriert werden, der umso grösser ist, je mehr Teilchen pro Zeiteinheit an der Elektrode reagieren.

Der maximal fliessende Strom wird durch zwei Umstände bestimmt:

zum einen kann im betrachteten Ablauf die Diffusion der langsamste Schritt sein; in diesem Fall spricht man von einem Diffusionsstrom, I_D, und c_{Ox} an der Elektrodenoberfläche ist gleich Null.

Reagiert aber nicht jedes ankommende M^{m+} sofort weiter, dann ist die elektrochemische Reaktion an der Elektrodenoberfläche, die sog. "Durchtrittsreaktion", der geschwindigkeitsbestimmende Schritt; c_{Ox} an der Oberfläche ist ungleich

Null; es fliesst der sog. Austauschstrom, I_o. Ein solcher kann vornehmlich beobachtet werden bei einer kinetischen Hemmung der Durchtrittsreaktion, und er ist demzufolge im wesentlichen eine Funktion des Elektrodenmaterials. Bei der inversvoltammetrischen Analytik sollte er klein sein. Die Reaktion heisst dann irreversibel am betreffenden Elektrodenmaterial. Indem man eine genügend grosse Ueberspannung anlegt, kann die Hemmung in der Regel aufgehoben werden, so dass dann die Diffusion wieder geschwindigkeitsbestimmend wird.

In der Inversvoltammetrie ist man an Diffusionsströmen interessiert, d.h. die Diffusion des Teilchens M^{m+} durch die Diffusionsgrenzschicht soll der geschwindigkeitsbegrenzende Schritt sein. In diesem Fall ist, sofern man an der Elektrodenoberfläche genügend Elektronen zur Verfügung stellt, der maximal fliessende Strom, der Diffusionsgrenzstrom, $I_D(max)$, von der Konzentration von M^{m+}, c_{Ox}, abhängig und konstant, unabhängig aber vom Potential.

Dies gilt unter folgenden Voraussetzungen:

a) das Metallion M^{m+} muss im betreffenden Leitelektrolyten redoxaktiv sein,

b) die Reaktion an der Elektrodenoberfläche muss ungehindert und sofort ablaufen, das heisst sie muss reversibel sein,

c) die Ausdehnung der Diffusionsgrenzschicht muss konstant gehalten werden, das heisst die Rührbedingungen müssen gleichbleibend sein,

d) während einer Messung darf sich c_{Ox} nicht ändern, das heisst die Lösung darf an M^{m+} nicht verarmen,

e) ebenfalls nicht ändern darf sich die Lösungszusammensetzung während des Messvorganges.

Neben diesen Bedingungen, die man bei vielen elektrochemischen Analysenmethoden stellt, fordert man im besonderen für die Inversvoltammetrie, dass sich das reduzierte $M^{(m-n)+}$ genügend im Quecksilber löst und dort eine ähnliche Diffusionsgeschwindigkeit besitzt, wie M^{m+} in der Lösung. Auf die Gründe dafür wird später zurückzukommen sein.

Bisher wurde der Fall betrachtet, dass das Potential, E, unverändert geblieben ist. Nun besteht aber zusätzlich die Möglichkeit, das Potential von einem Anfangswert, E_A, auf einen Endwert, E_E, zu ändern. Nehmen wir an, wir hätten nur ein redoxaktives System $M^{m+}/M^{(m-n)+}$ in der Konzentration c_M und mit dem Gleichgewichtspotential $\Delta E'_M(Gl)$. Es soll reversibel an der Elektrode reagieren und die oben erwähnten Bedingungen sollen erfüllt sein. Des weiteren soll E_A negativer sein als $\Delta E'_M(Gl)$ und E_E.

Beim Durchlaufen der Potentialdifferenz ΔE von E_A zu E_E zeigt sich dann das in Figur 10.1 dargestellte Strombild. Der Strom ist auf der y-Axe mit positivem Vorzeichen gegen oben und die Spannung auf der x-Axe mit positiveren Werten gegen rechts aufgetragen. Anfänglich wird ein Gebiet durchlaufen, wo man einen konstanten negativen Strom registriert. In diesem Gebiet läuft an der Elektrode folgende Reaktion ab:

$$M^{m+} + n \cdot e \longrightarrow M^{(m-n)+} \qquad (11.1)$$

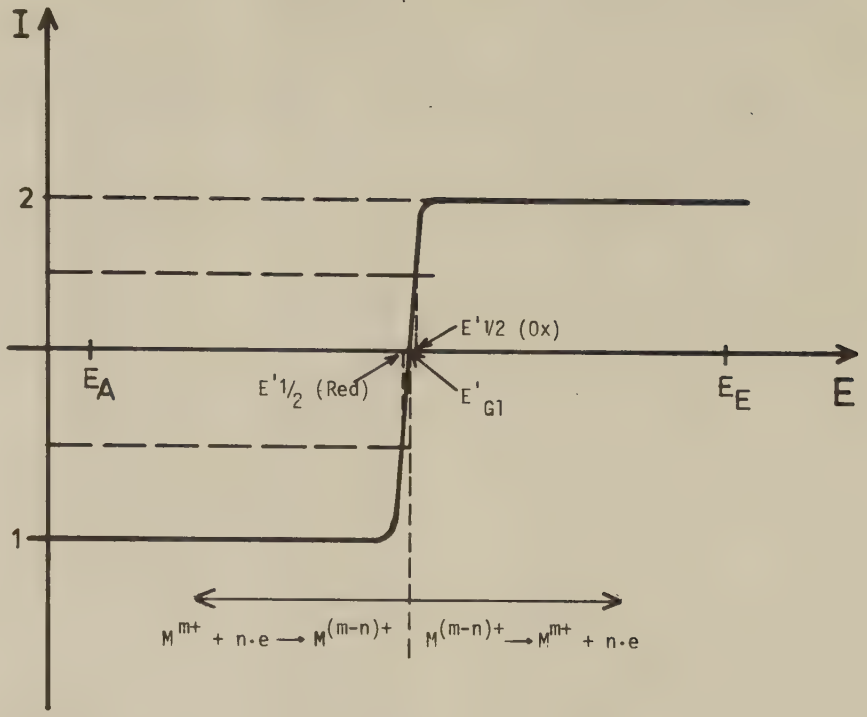
Der festgestellte Strom ist der kathodische Diffusionsgrenzstrom, $I_{Dk}(max)$, und somit ein Mass für die Konzentration $c_{M^{m+}}$ in der Lösung, da gemäss den Konzentrationsverhältnissen in der Lösung eine gewisse Anzahl Ionen M^{m+} zur Diffusion durch die Diffusionsgrenzschicht zur Verfügung steht und da die Diffusionsgeschwindigkeit bei den vorgegebenen Bedingungen konstant ist, so dass auch ein negativeres Potential keinen höheren Strom bewirken kann.

Gelangen wir ins Gebiet um das Gleichgewichtspotential, so kann auch die entgegengesetzte Reaktion ablaufen, oder anders ausgedrückt, es wird gesamthaft gesehen nicht mehr jedes an die Oberfläche der Elektrode gelangende M^{m+} depolarisiert, so dass der Strom abnimmt, bis er beim Gleichgewichtspotential Null geworden ist.

Bei weiterer Aenderung des Potentials in positiver Richtung dominiert von diesem Moment an die Reaktion:

$$M^{(m-n)+} \longrightarrow M^{m+} + n \cdot e \qquad (11.2)$$

Figur 10.1.: Inversvoltammetrie (ASV)- Strom-Spannungsdiagramm für ein reversibles Redoxsystem $M^{m+}/M^{(m-n)+}$.



1 = I_{Dk} (max) ~ $C_{M^{m+}}$

2 = I_{Da} (max) ~ $C_{M^{(m-n)+}}$

Der Strom ändert seinen Sinn und, da Reversibilität gefordert wurde, steigt er rasch bis zum maximalen anodischen Diffusionsgrenzstrom, $I_{Da}(max)$, an, dessen Grösse nur durch $c_M(m-n)+$ gegeben ist (Figur 10.1).

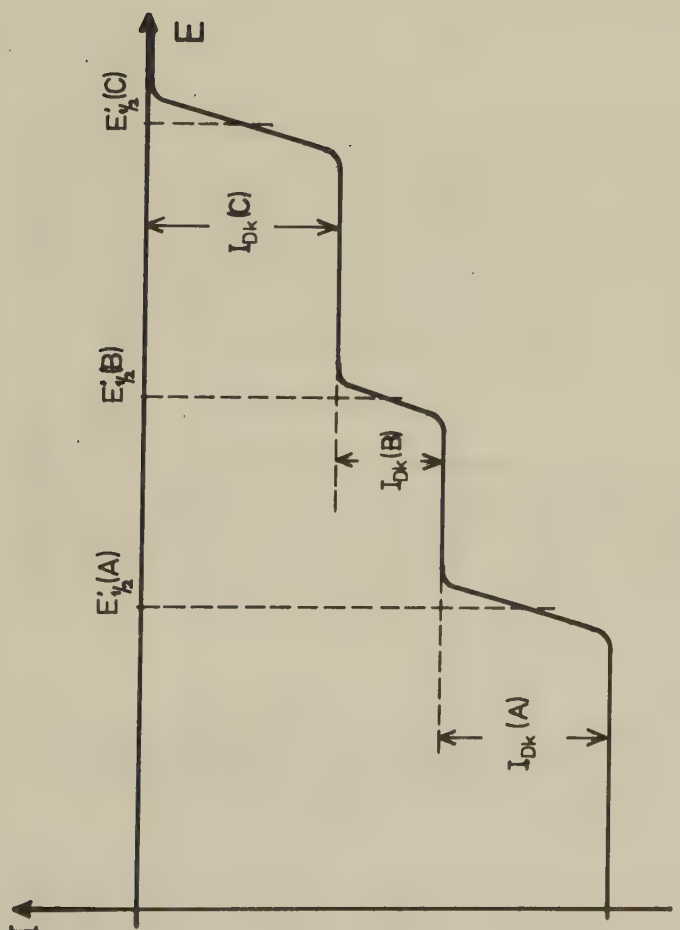
In Figur 10.1 sind zusätzlich das formale Reduktions- und Oxidationshalbwellenpotential, $E'_{1/2}(Red)$ bzw. $E'_{1/2}(Ox)$, angegeben. Sie entsprechen dem Potentialwert, wo der Diffusionsstrom die Hälfte der maximalen Grösse erreicht hat. Diese Werte sind dann von Bedeutung, wenn nur eine Teilreaktion, entweder Oxidation oder Reduktion, abläuft. Ebenso wie das Gleichgewichtspotential können sie qualitativen Aufschluss über die Art des reagierenden Teilchens geben. Es sind dies die Halbwellenpotentiale, die bei den polarographischen und im Grunde auch bei den inversvoltammetrischen Analysen zur qualitativen Bestimmung der redoxaktiven Substanzen in der Lösung herangezogen werden, sofern die Potentialwerte genügend weit voneinander entfernt sind. Bei diesen Methoden wird nur ein Kurvenast aufgezeichnet, weil die Teilchen nur in einer redoxaktiven Stufe vorliegen und somit nur e i n e Teilreaktion ablaufen kann.

So ergibt sich zum Beispiel für den Fall, dass in der Lösung drei redoxaktive Ionen A, B, C vorhanden sind, die an der Elektrode reduziert werden, im Idealfall das Bild in Figur 10.2, wenn wir eine Potentialdifferenz durchlaufen und wenn keine oxidativen Vorgänge auftreten. Dabei registriert man gleichzeitig die entsprechenden Diffusionsgrenzströme und gewinnt dadurch Auskünfte über Konzentrationen.

Alle diese Erscheinungen treten bei der Inversvoltammetrie auf und werden ausgenutzt. Es soll jetzt näher auf die Arbeitsweise dieser Methode eingegangen werden. Dabei wird, wieder der Einfachheit halber, der Fall betrachtet, wo in der Lösung nur ein Metallion M^{2+} der Konzentration $c_M(o)$ vorhanden ist. Dieses gehe an der Elektrodenoberfläche reversibel die Reaktion ein:

$$M^{2+} + 2 \cdot e \rightleftharpoons M^0 \qquad (11.3)$$

Als Elektrode benutzt man in der Regel einen Glaskohlenstoffstab, der in die Lösung eintaucht und mit einem dünnen Quecksilberfilm beschichtet ist. Der



Figur 10.2.: ASV- Strom-Spannungsdiagramm für eine Lösung mit drei redoxaktiven Teilchen A, B, C für die allgemeine, reduktive Teilreaktion $M^{m+} + n.e \longrightarrow M^{(m-n)+}$.

Analysenvorgang ist generell an Figur 11.1 zu verfolgen.

Während einer bestimmten Zeit t_A bringt man die Hg-Elektrode auf ein Potential E_A, das negativer ist als $\Delta E'_M(Gl)$, wobei die Lösung gleichmässig gerührt wird. Durch die Diffusionsgrenzschicht zwischen Lösung und Elektrodenoberfläche diffundieren M^{2+} und werden an der negativ geladenen Oberfläche depolarisiert:

$$M^{2+} + 2 \cdot e \longrightarrow M^o \qquad (11.4)$$

Als metallische M^o sollen sie ins Quecksilber hineindiffundieren, d.h. sie sollen im Quecksilber löslich sein. Dadurch reichert sich im Film M^o an. Der dabei fliessende Strom ist klein, wegen der geringen Konzentration von M^{2+} und der kleinen Elektrodenoberfläche verglichen mit dem relativ grossen Lösungsvolumen. Wichtig ist, dass die Konzentration vom Metall im Quecksilberfilm, $c_M(A)$, proportional ist zu $c_M(o)$, t_A und umgekehrt proportional zur Dicke ℓ des Filmes und δ der Diffusionsgrenzschicht (Roe & Toni 1965):

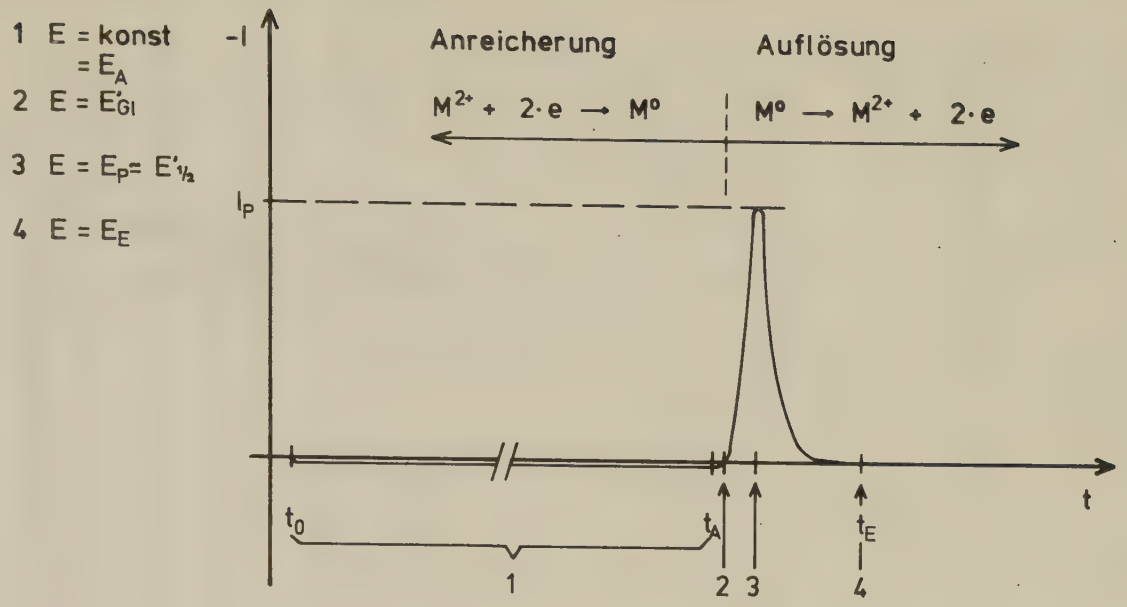
$$c_M(A) = \frac{D}{\ell \cdot \delta} \cdot c_M(o) \cdot t_A \qquad (D = \text{Diff.konstante}) \qquad (11.5)$$

Nach Ablauf der Zeit t_A wird das Potential mit konstanter Geschwindigkeit v_E vom Wert E_A nach E_E verändert. Nach Durchlaufen des Gleichgewichtspotentials wird an der Elektrodenoberfläche elementares M^o, das durch Diffusion dorthin gelangt ist, zwei Elektronen abgeben und als M^{2+} in die Lösung zurückdiffundieren:

$$M^o \longrightarrow M^{2+} + 2 \cdot e \qquad (11.6)$$

Der Strom steigt zu Beginn stark an, erreicht ein Maximum beim Potential E_p, sinkt dann wieder, wenn die Konzentration, $c_M(A)$, im Film zurückgeht, um schliesslich Null zu werden, wenn alles M^o aufgelöst ist. E_p heisst das Peakpotential, und es entspricht näherungsweise dem Halbwellenpotential.

Da nun die Signalhöhe und vor allem die Signalfläche - sie entspricht ja der Menge der geflossenen Ladung Q - proportional zur Konzentration von M^o im Film ist, besteht gemäss Beziehung (11.5) die Möglichkeit, durch entsprechende Wahl der Parameter auch bei vergleichsmässig sehr kleiner Lösungs-



Figur 11.1. : ASV - Ideales Strom-Zeit-Diagramm bei der Bestimmung eines Teilchens M^{2+} in der Lösung.

konzentration $c_M(o)$ ein gut ausmessbares Signal zu erhalten und so die Konzentration des Metallions M^{2+} quantitativ zu erfassen. Die untere Erfassungsgrenze ist in der Regel apparativ und arbeitstechnisch bedingt und liegt im Idealfall bei $\simeq 10^{-12}$ bis 10^{-13} molaren Lösungen. Eine Verbesserung der Signalhöhe I_p ergibt sich zusätzlich durch ein grösseres v_E, doch bestehen auch hier praktische Grenzen, da bei zu grossem v_E die Teilchen M^o nicht mehr genügend schnell aus dem Innern des Quecksilberfilmes an die Oberfläche diffundieren können. Aus den bislang gemachten Darlegungen dürften auch die Bedingungen verständlich sein, die an das zu untersuchende System gestellt werden. Ein Vorteil, den diese Methode aufweist, ist die gute Auflösung, die durch die Form des Signals oder gar deren Ableitung möglich wird.

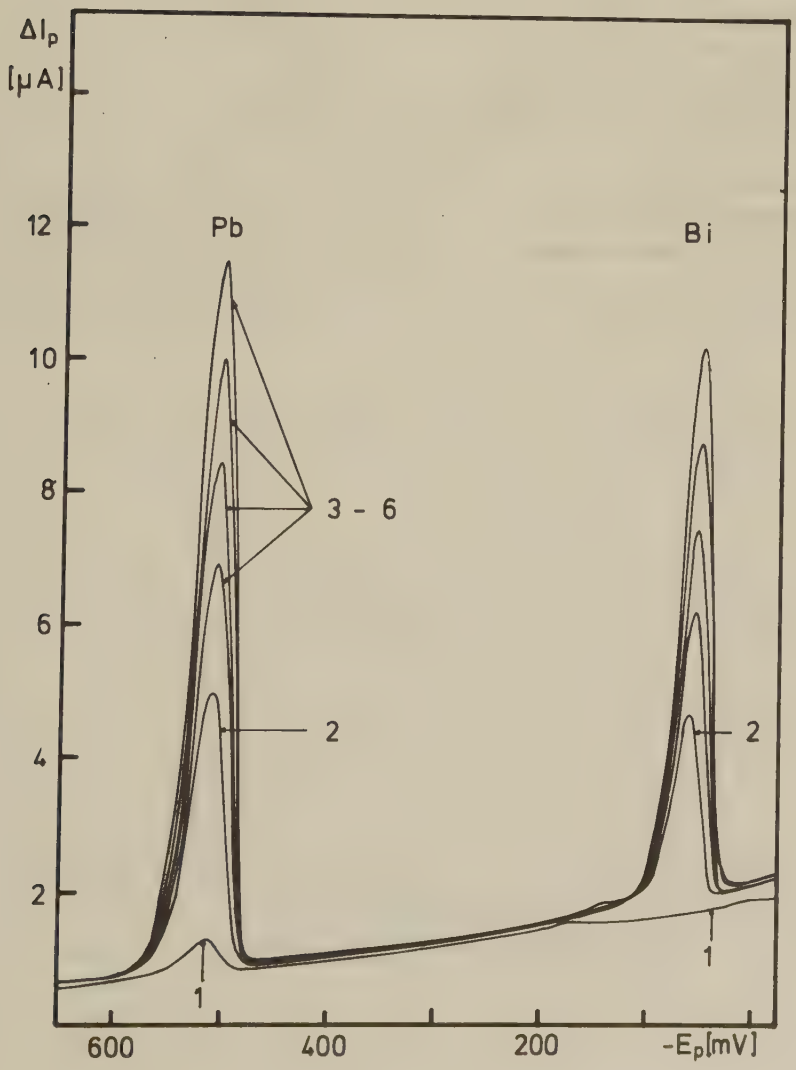
Obwohl aufgrund der Theorie eine absolute quantitative Bestimmung einer gelösten Menge M^{2+} aus der Signalhöhe oder Signalfläche möglich wäre, gehen doch in die Berechnungen so viele Unsicherheiten ein in Form von Grössen, die man im Realfall schwer oder nicht genau bestimmen kann, dass eine praktische Bestimmung viel einfacher mit der sog. "Standardadditions-Methode" durchgeführt wird, wie es auch im Fall der Analyse von Arsen und Phosphor geschehen ist. Dabei wird, nachdem man ein Voltammogramm der Lösung mit der unbekannten Menge M^{2+} aufgenommen hat, eine volumenmässig kleine, aber relativ konzentrierte Lösungsmenge mit einer bekannten Menge an M^{2+} zugegeben. Unter den genau gleichen Bedingungen wie das erste Mal wird wieder ein Voltammogramm aufgenommen. Dieses Vorgehen wird noch zwei- bis dreimal wiederholt. Durch Vergleich der Signalhöhen und ihrer Zunahmen bezüglich I_p der unbekannten Menge lässt sich über die Standardkonzentration $c_M(s)$ die analytische Konzentration $c_M(o)$ in der ursprünglichen Lösung berechnen (Oswald und Eggli 1977).

In Figur 11.2 ist ein solches Voltammogramm zusammen mit den eingestellten Parametern für eine untersuchte Arsenlösung wiedergegeben.

Der zur Aufnahme dieses Spektrums verwendete Film wurde unter folgenden Bedingungen hergestellt:

Zu 5 ml 0.1 M KNO_3 wurden 0.5 ml ungefähr $5 \cdot 10^{-3}$ M Hg(II)– Acetat-Lösung gegeben. Unter Rühren wurde die Lösung anschliessend während 11 min mit N_2

Figur 11.2.: ASV - Reales Strom-Spannungsdiagramm zwischen E_A und E_E für die Bestimmung von Blei und Wismut in einer transportierten Arsenprobe.



Legende zu Figur 11.2.

Anreicherungszeit t_A		: 3 min
Anfangspotential E_A		: - 900 mV
Endpotential E_C		: + 100 mV
Auflösungsgeschwindigkeit v_E		: 20 $mV \cdot sec^{-1}$
Schreibergeschwindigkeit v_S		: 50 $mV \cdot cm^{-1}$
Empfindlichkeit (Vollausschlag)		: 20 µA
Peakpotentiale E_p bezüglich GKE	für Blei	: - 510 mV
	für Wismut	: - 57 mV
Leitelektrolyt		: 5 ml 0.1 M KNO_3 (1)
Zugegebenes Probevolumen		: 20 µl As-Aufschlusslösung (2)
Zugegebenes Standardvolumina		: je 5 µl Bi-Lösung ($2.15 \cdot 10^{-5}$M)
	(3-6)	+ 10 µl Pb-Lösung ($1.26 \cdot 10^{-5}$M)
Gefundene Konzentrationen		: Bi: $3.4 \cdot 10^{-5}$ M; Pb: $2.2 \cdot 10^{-5}$M

durchspült. Der Film wurde dann bei -600 mV während 3½ min abgeschieden.

Wie man aus Figur 11.2 sieht, verläuft die Basislinie nicht horizontal. Sie zeigt zudem (hier nicht sichtbar) zu Beginn und zu Ende einen steileren Anstieg. Der Anstieg beim Start und im Mittelteil ist auf Ladestromeffekte, der Schlussanstieg auf die beginnende Auflösung des Quecksilberfilmes zurückzuführen. Durch eine Aenderung des Leitelektrolyten können diese Einflüsse zum Teil beseitigt werden.

Da es sich bei den Peakpotentialen, E_p, um Formalpotentiale handelt, besteht auch hier die Möglichkeit, indem man die Zusammensetzung des Leitelektrolyten entsprechend variiert, die Auflösung zwischen zwei Signalen wesentlich zu verbessern. Man kann damit sogar erreichen, dass ein Teilchen, das ursprünglich an der Quecksilberelektrode redoxaktiv war, in einem andern Leitelektrolytsystem nicht mehr reagiert. Theoretische Voraussagen sind aber im allgemeinen schwierig oder unmöglich,so dass man weitgehend auf eigenes Experimentieren angewiesen ist.

In diesem Bereich niederer Konzentration (ppm und weniger) ergeben sich aber zu den oben erwähnten Problemen des Ladestroms und der geeigneten Zusammensetzung des Leitelektrolyten noch weitere, die hier der Vollständigkeit halber erwähnt werden sollen.

Als sehr störend wirkt sich der Luft- und der gelöste Sauerstoff aus, da er in vergleichsweise hoher Konzentration vorliegt und selber ein hohes Oxidationspotential hat. Es muss daher unter strengem Ausschluss von Sauerstoff gearbeitet werden, was vor allem apparative Probleme mit sich bringt. Weiter gilt es zu beachten, dass während eines Messvorganges die Lösungszusammensetzung unverändert bleibt, denn bereits kleine Abweichungen können zu beträchtlichen Verschiebungen vom E_p und zu relativen Zu- oder Abnahmen der Signalhöhe (und Fläche) führen. Dies kann sich als ernsthaftes Problem erweisen, da man von einer Analysenlösung ausgeht, in der nicht alle vorhandenen Spezies bekannt sind, während der Messung aber Standardlösung von meist idealer Zusammensetzung zugibt. Damit in Verbindung steht vielfach auch die Schwierigkeit, den richtigen Konzentrationsbereich zu wählen, vor allem dann, wenn man in der

gleichen Lösung mehrere Komponenten nebeneinander und gleichzeitig bestimmen möchte.

Ein weiterer wichtiger Punkt, den es zu beachten gilt, ist die Qualität des Glaskohlenstoffs. Wie erwähnt ist dieser, meist eingepasst in einen Kunststoffstab, Träger des Quecksilberfilmes. Damit ein gut haftender, homogener Film aufgebracht werden kann, ist es nötig, die Oberfläche des Glaskohlenstoffes äusserst glatt zu polieren. Diese Massnahme trägt wesentlich zu einem flacheren Verlauf der Basislinie bei. Schliesslich sei auch die Rührkonstanz bei ausreichender Rührgeschwindigkeit nicht vergessen, da ja die Dicke der adhärierenden Schicht, d.h. der Diffusionsgrenzschicht, umgekehrt proportional zum Peakstrom ist. Bei diesen kleinen Strömen zeigen sich oft wegen solcher Unregelmässigkeiten grosse Rauscheffekte; auch diesbezüglich stellen sich oft erhebliche apparative Schwierigkeiten ein.

Ein letzter Punkt, der beachtet werden muss, ist die Reinheit der verwendeten Reagenzien, Lösungen und Gefässe. Weil es sich um eine Analyse im Spurenbereich handelt, müssen in der Regel suprareine Reagenzien gebraucht, oder sie müssen speziell nachgereinigt werden, sonst läuft man leicht Gefahr, dass die gewünschten Signale von denen der Verunreinigungen beeinflusst oder gar überdeckt werden.

1.1.3. Praktisches Vorgehen und experimentelle Anordnung

Vor dem Apparativen sollen die Probenvorbereitung und die praktische Messarbeit beschrieben werden.

1.1.3.1. Praktisches Vorgehen

Von Arsen und Phosphor wurden jeweils feste Probenmengen von ungefähr 100 bis 300 mg exakt eingewogen und wenn nötig grob zerkleinert. Die Stücklein wurden mit 3 bis 4 ml Salpetersäure (Merck, Suprapur) versetzt und in eine mit Deckel versehene, 10 ml fassende Teflonbombe gegeben. Im Falle des Arsens war die Salpetersäure ≈ 65 %ig, beim Phosphor ≈ 10 %ig. Die Bombe wurde in eine Tölg-Aufschlussapparatur (Tölg 1972) gesteckt und ihr Inhalt unter fol-

genden Bedingungen aufgeschlossen: Aufschlusstemperatur 175°C für As, 150°C für P. Aufschlusszeit 2 bis 3 h für As, ≈ 4 h für P. Nachdem die Apparatur mittels Wasserkühlung bis knapp über Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde die klare Aufschlusslösung mit destilliertem Wasser auf 10 ml aufgefüllt und in eine gut verschliessbare PVC-Flasche umgeleert.

Diese Lösungen dienten in der Folge als Stammlösungen für die Analysen. Dabei wurde wie folgt vorgegangen:

5 ml Leitelektrolyt wurden ins Analysengefäss (Figur 13.1) gegeben und während etwa 8 bis 9 Minuten sorgfältig mit Stickstoff unter Rühren entlüftet. Anschliessend wurde das Voltammogramm des Leitelektrolyten aufgenommen. Nun wurden von den Stammlösungen mit einer Gilson-Mikropipette Probenmengen zwischen 30 und 300 µl unter strömendem Stickstoff zum gerührten Leitelektrolyten gegeben. Nach erneutem zirka vierminütigem Entlüften wurde unter unveränderten Bedingungen das Inversvoltammogramm der Probenlösung gefahren. Danach wurden noch drei- bis viermal zwischen 10 und 25 µl Standardlösung zugefügt und jeweils unter dem bereits beschriebenen Vorgehen das Voltammogramm aufgezeichnet.

Die üblichsten angewendeten Parameter waren: Anreicherungszeit, t_A, zwischen 3 und 4 min. Anreicherungspotential (entspricht dem Anfangspotential, E_A) -1 V bis - 600 mV bezüglich der GKE (gesättigte Kalomelelektrode). Endpotential, E_E, -100 bis + 100 mV. Elektrolysengeschwindigkeit, v_E, 20 mV·sec^{-1}. Empfindlichkeit 0.1 bis 10 µA. Die spezifischen Einstellungen und Mengen richteten sich nach den jeweiligen Konzentrationsverhältnissen und mussten bei jeder Analyse überprüft und eventuell neu angepasst werden. Unverändert hingegen drehte sich die Elektrode bei allen Analysen mit 3000 U·min^{-1}.

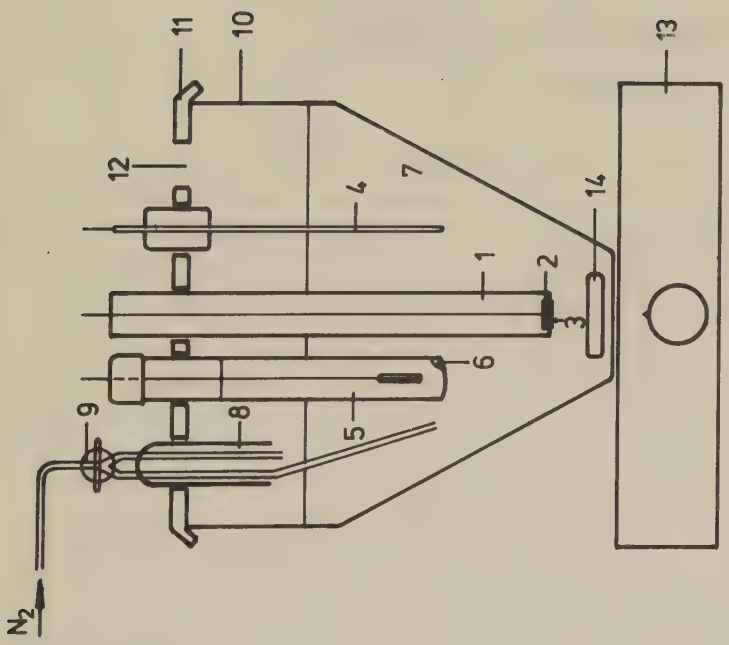
Die Quecksilberfilme, die für 5 bis 10 Analysen verwendbar waren, wurden durch 3- bis 5-minütige Abscheidungen unter den vorerwähnten Potentialverhältnissen aus einer Leitelektrolytlösung, enthaltend ≃ 10^{-5} Mol Quecksilber(II)-acetat (Merck, Suprapur) hergestellt.

Die Substanzen für die Zubereitung von Leitelektrolyt und Standardlösungen waren von suprapurem Reinheitsgrad (Merck), mit Ausnahme des Wismutnitrats (Merck p.a.). Als Leitelektrolyt dienten in der Regel $\simeq 5 \cdot 10^{-2}$ bis 0.1 M Acetatpufferlösungen (pH $\simeq$ 5) oder Kaliumnitratlösungen. Die Konzentrationen der Standardlösungen wurden den gefundenen Konzentrationen an Verunreinigungen angepasst. Alle Messungen wurden unter Sauerstoffausschluss in einem abgeschlossenen Gefäss mit geringem Stickstoffüberdruck (s. Figur 13.1) durchgeführt.

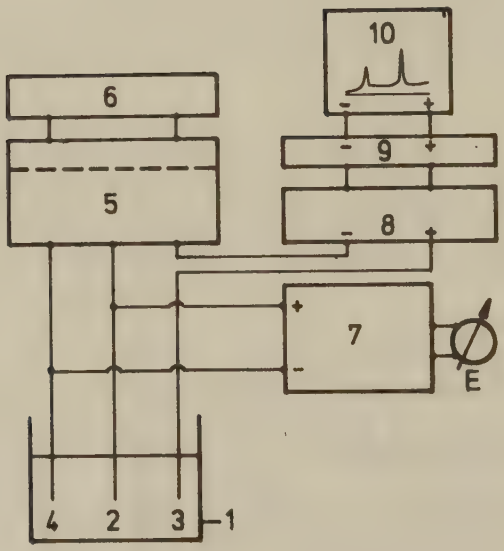
1.1.3.2. Experimentelle Anordnung

Zuerst werden schematisch die Geräte und Einrichtungen beschrieben, die bei der Inversvoltammetrie gebraucht werden (Figuren 12.1 und 12.2). Dann wird die Anordnung, wie sie schliesslich zum Einsatz gelangte, vorgestellt (Figuren 13.1 bis 13.3).

In Figur 12.1 ist die Messzelle allgemein gezeichnet. Es handelt sich dabei um eine sogenannte Drei-Elektrodenanordnung, bestehend aus Arbeits-, Gegen- und Bezugselektrode. Die Arbeitselektrode ist in diesem Fall ein Kunststoff-Stab (1), in den unten die Glaskohlenstoff-Tablette (2), abgeleitet mit einem Platindraht, eingelassen ist. Auf der glattpolierten Oberfläche der Tablette wird der Quecksilberfilm (3) abgelagert. Man kann ihn entweder vor einer Messerie separat erzeugen und ihn anschliessend so lange als möglich stationär lassen, oder er wird durch Zugeben von Hg^{2+}-Ionen zum Leitelektrolyten bei jeder Messung neu, d.h. in situ, aufgebracht. Als Gegenelektrode dient ein Platindraht (4) und als Bezugselektrode eine gesättigte Kalomel-Elektrode (GKE) (5) mit einem Diaphragma (6) zur Lösung (7) aus Leitelektrolyt und gelöster Probe. Ein weiterer Bestandteil ist die Stickstoffzuleitung (8), durch die man mittels eines Dreiweghahnens (9) N_2 entweder durch oder über die Lösung leiten kann. Das Elektrolysiergefäss (10) ist mit einem Deckel (11) abgeschlossen, der in der Regel noch eine zusätzliche Oeffnung (12) für die Zugabe von Proben- und Standardlösung aufweist. Die Messzelle muss mit einem Rührsystem ausgerüstet sein, in diesem einfachen Fall ein regulierbarer Magnetrührer (13) mit Magnetrührstab (14).



Figur 12.1. : ASV- Schematische Zeichnung der Messzelle.
Legende s. Text.



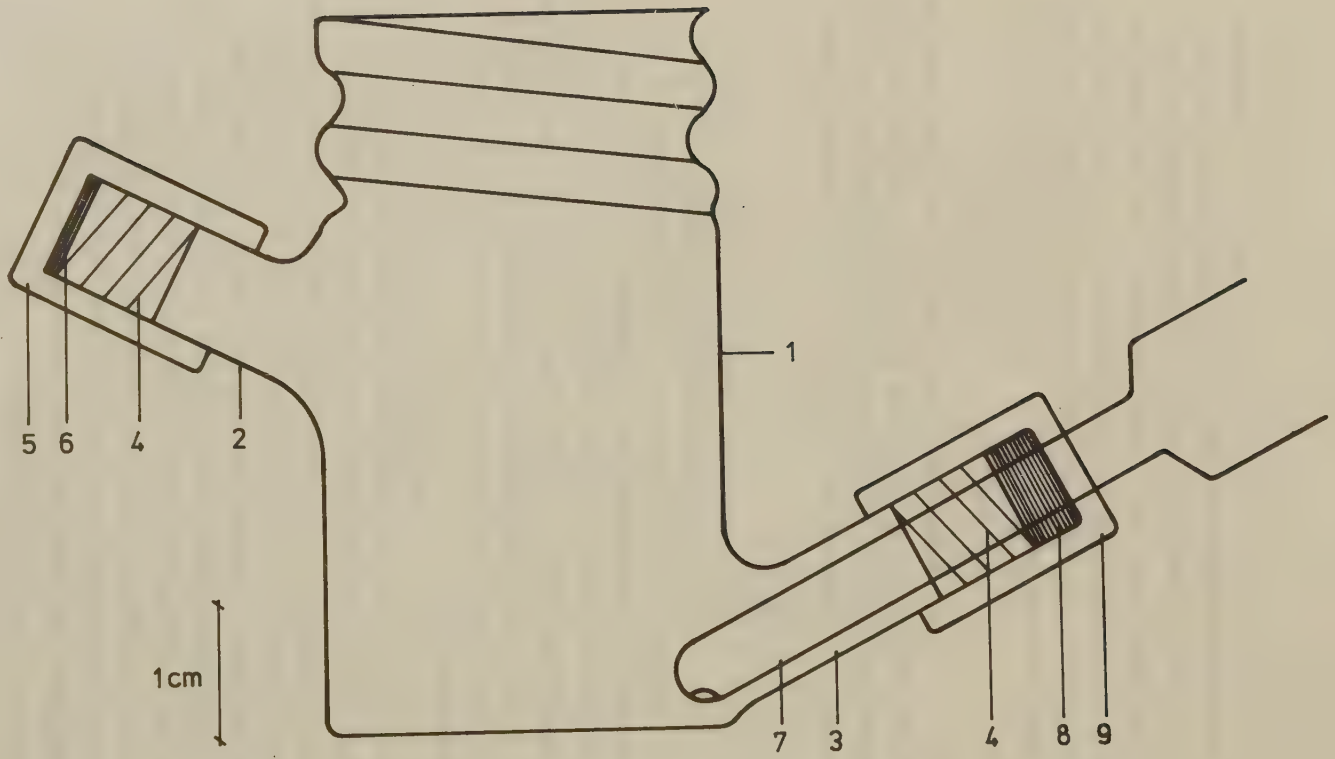
Figur 12.2.: ASV- Schaltschema.
Legende s. Text.

In Figur 12.2 ist das Schaltschema mit den nötigen Apparaturen wiedergegeben. (1) ist die Dreielektrodenzelle mit Arbeits- (2), Gegen- (3) und Bezugselektrode (4). (5) stellt einen Potentiostaten mit Modulationseingang dar, der mit einem Funktionsgenerator (DC - Rampe) (6) gekoppelt ist. Des weitern benötigt man einen Impedanzwandler (7). Das Stromsignal wird einem Strom-Spannungswandler (8) mit anschliessendem Tiefpassfilter (9) zugeleitet und schliesslich auf einem Kompensationsschreiber (10) (X(t)-Schreiber oder X-Y-Schreiber) aufgezeichnet.

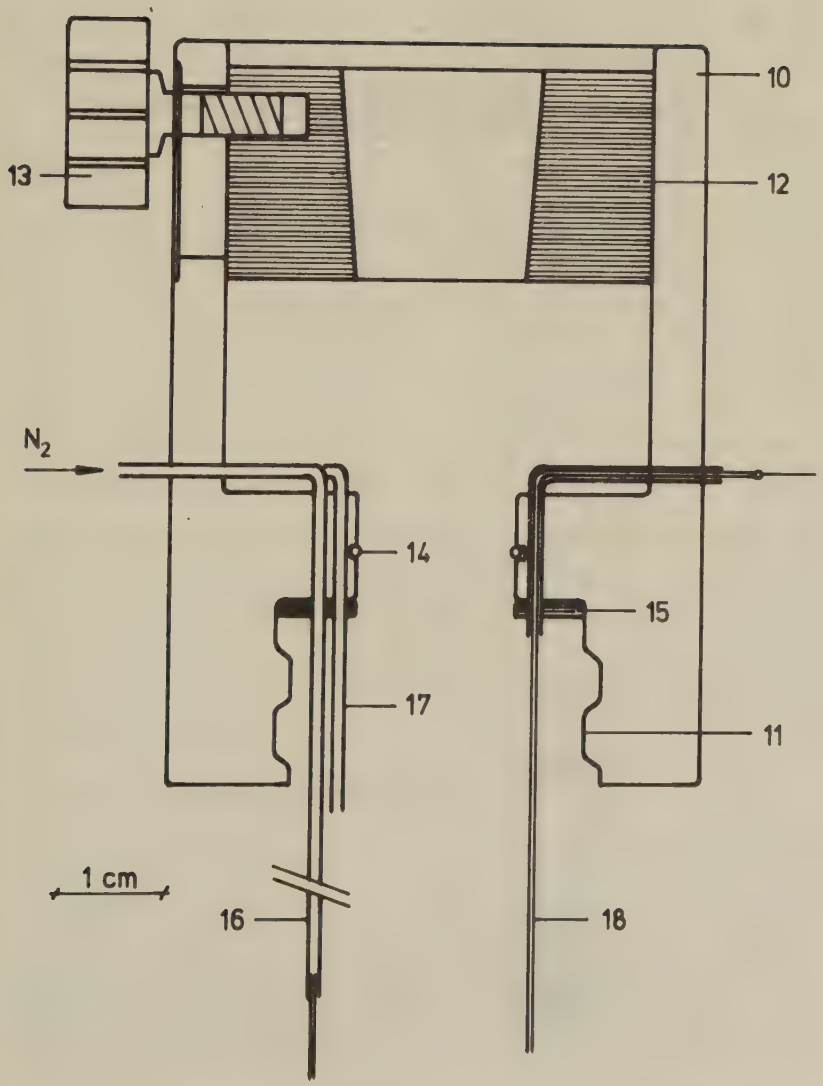
Die Figuren 13.1 bis 13.3 zeigen schematische Detailzeichnungen der Messzelle, wie sie für die Aufnahme des Voltammogramms in Figur 11.2 verwendet wurde. Sie weist gegenüber der allgemeinen Anordnung verschiedene Abänderungen auf, die alle dazu dienen, die Empfindlichkeit zu steigern und die Reproduzierbarkeit zu verbessern.

Figur 13.1 stellt das eigentliche Elektrolysegefäss aus Pyrex-Glas dar (1) (der Massstab ist unten links zu sehen). Es ist oben versehen mit einem Sovirel (SVL) 30-Gewinde, sowie einem oberen (2) und einem unteren (3) Anschlussstutzen mit je einem endständigen SVL 8-Gewinde (4). Der Stutzen (2) dient zur Probeneingabe und kann mit einem PVC-Deckel (5) mit Teflondichtung (6) abgeschlossen werden. Durch den Stutzen (3) wird die Bezugselektrode (GKE) (7), deren Vorderteil speziell verengt ist, eingeführt. Die Abdichtung gegen aussen erfolgt mit einer pressbaren Teflonmanschette (8) durch den PVC-Schraubverschluss (9).

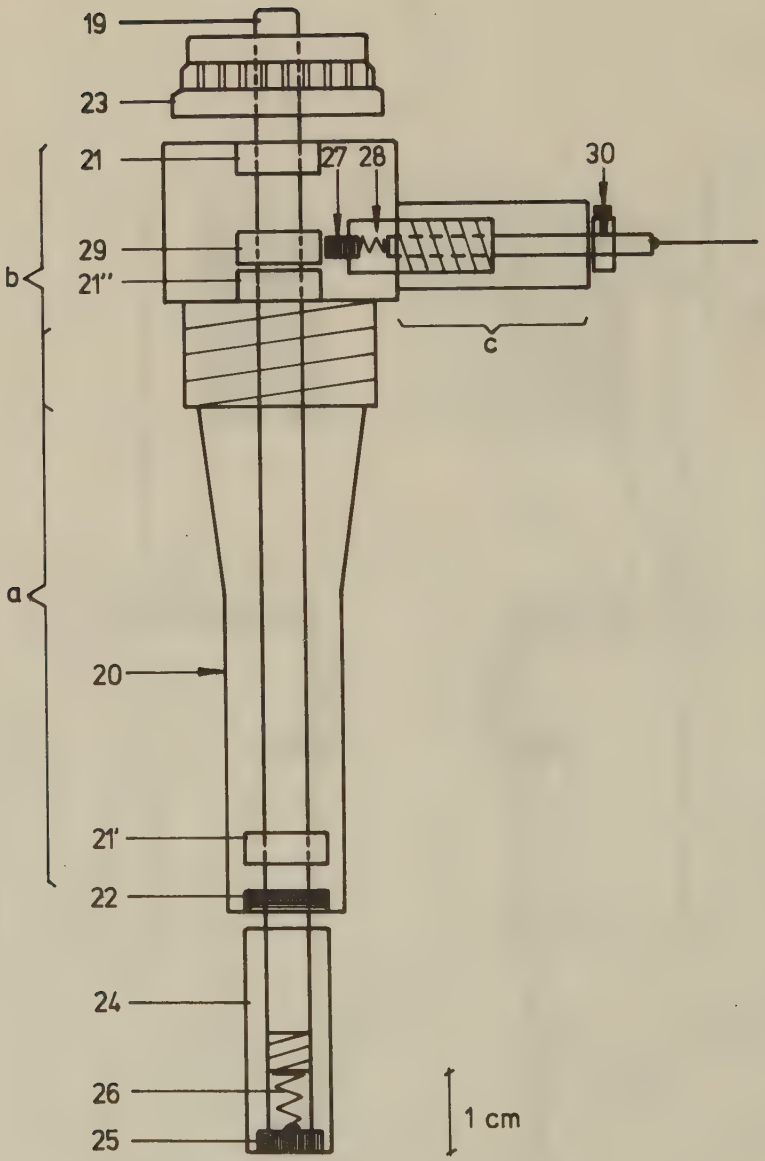
Den Abschluss des Elektrolysengefässes gegen oben ersieht man aus Figur 13.2. In eine Aluminiumhülse (10) ist unten ein 30-mm-Gewinde (11) gedreht und oben ein in der Höhe verstellbarer Teflonzylinder (12) mit NS 19-Konus als Sitz für die Elektrode eingelassen, der mit einer Rändelschraube (13) fixiert werden kann. Gegen das Elektrolysengefäss hin wird die Elektrode mit einem O-Ring (14), das eingeschraubte Gefäss selber mit einem Teflonring (15) abgedichtet. Des weitern hat die Hülse drei seitliche horizontale Bohrungen, die im Innern vertikal weiterführen. Durch zwei kann mittels Teflonkapillarschläuchen Stickstoff entweder durch die Lösung (16) oder über die Lösung (17) geleitet werden. Durch die dritte, mit einer Teflonkapillare isoliert, reicht die Platin-Gegenelektrode (18) in die Lösung.



Figur 13.1.: ASV- Schematische Detailzeichnung des Elektrolysegefässes
Legende s. Text.



Figur 13.2.: ASV- Schematische Detailzeichnung des Deckels für das Elektrolysegefäss.
Legende s. Text.



Figur 13.3.: ASV- Schematische Detailzeichnung der rotierenden Elektrode.
Legende s. Text.

In Figur 13.3 schliesslich ist der Aufbau der eigentlichen Elektrode gezeigt. Es handelt sich dabei um eine rotierende Elektrode (Rotating Disc Electrode, RDE). Der rotierende Teil besteht aus einer Achse aus rostfreiem Stahl (19). Diese steckt in einem Plexiglasgehäuse (20), ist in drei Wälzlagern (21, 21', 21") gelagert und gegen unten mit einem Teflonring (22) abgedichtet. Der Antrieb erfolgt über einen Zahnriemen und das Rad (23) mit Hilfe eines stufenlos regulierbaren (0 bis 4000 $U \cdot min^{-1}$) Synchronmotors (Mattke, Typ AR 3).

Am unteren Ende der Achse ist eine Plexiglashülse (24) aufgeschraubt, in der der Glaskohlenstoff (25) als Träger des Hg-Films eingelassen ist. Die Verbindung zwischen Achse und Glaskohlenstoff besorgt eine Messingfeder (26), die mit Silberaraldit aufgeleimt worden ist. Gegen den Potentiostaten hin wird der elektrische Kontakt durch einen schleifenden Kohlenstift (27) aufrecht erhalten, der durch die Feder (28) an den fest mit der Achse verbundenen, vergoldeten Zylinder (29) gedrückt wird. Mit Hilfe einer kleinen Fixierschraube (30) ist eine horizontale Verschiebung des Stiftes möglich.

Das Gehäuse (20) ist in drei Teile zerlegbar. Der untere Teil (a) ist gegen oben konisch erweitert, so dass er sich in den NS 19-Sitz des Teflonzylinders (12, Fig. 13.2) einpasst. Um Zugang zum Schleifzylinder und Kohlenstift zu haben, kann der Teil (b), nach Entfernen des Antriebrades (23), vom Teil (a) getrennt werden. Unabhängig davon kann der Kohlenstift durch Abschrauben des Teils (c) entfernt werden.

1.2. Andere eingesetzte Analysenmethoden

Da die Inversvoltammetrie im Hinblick darauf entwickelt worden war, um allgemeine Trends in Versuchsreihen rasch verfolgen zu können, wurden die Analysenbedingungen (z.B. Leitelektrolyt, Abscheidungszeit, zugegebene Probemengen) möglichst unverändert gelassen. Das hatte aber zur Folge, dass in einem Analysengang von einer Probe nur wenige Verunreinigungen quantitativ erfasst werden konnten. Das erfüllte zwar den beabsichtigten Zweck, war aber unbefriedigend, wenn es um die endgültige Charakterisierung einer Probe ging.

Da nun die schliessliche Reinheit, d.h. der totale Reinigungseffekt, vor allem bei Phosphorproben von grossem Interesse war, wurden weitere Analysenmethoden eingesetzt, um ein möglichst breitgefächertes Spektrum der vorhandenen Verunreinigungen zu erhalten. Für Bestimmungen im ppm-Bereich boten sich an:

a) Neutronenaktivierungsanalyse,
b) Massenspektrometrie,
c) Emmissionsspektralanalyse.

Diese Bestimmungen konnten nicht an unserem Institut vorgenommen, sondern mussten ausgegeben werden, wofür sich freundlicherweise folgende Institute zur Verfügung stellten:

für a): Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen (LPD Dr. A. Wyttenbach),

für b): Institut für Angewandte Festkörperphysik der Fraunhoferschen Gesellschaft, Freiburg i.Br. (Dr. A. Räuber),

für c): Schweiz. Aluminium AG, Neuhausen (Dr. R. Reinmann) und Analytische Laboratorien vorm. A. Bernhardt, Gummersbach 1 Elbach (BRD) (Hr. G. Reuter).

Da für solche umfassende Analysen bei einer nicht alltäglichen Probe meist grössere apparative und zeitliche Aufwendungen nötig sind, mussten teilweise beträchtliche Wartefristen in Kauf genommen werden. Wie aus dem nächsten Abschnitt ersichtlich wird, war dies aber nicht der einzige Umstand, der zur Entwicklung einer eigenen Analytik geführt hatte.

1.3. Resultate, Diskussion

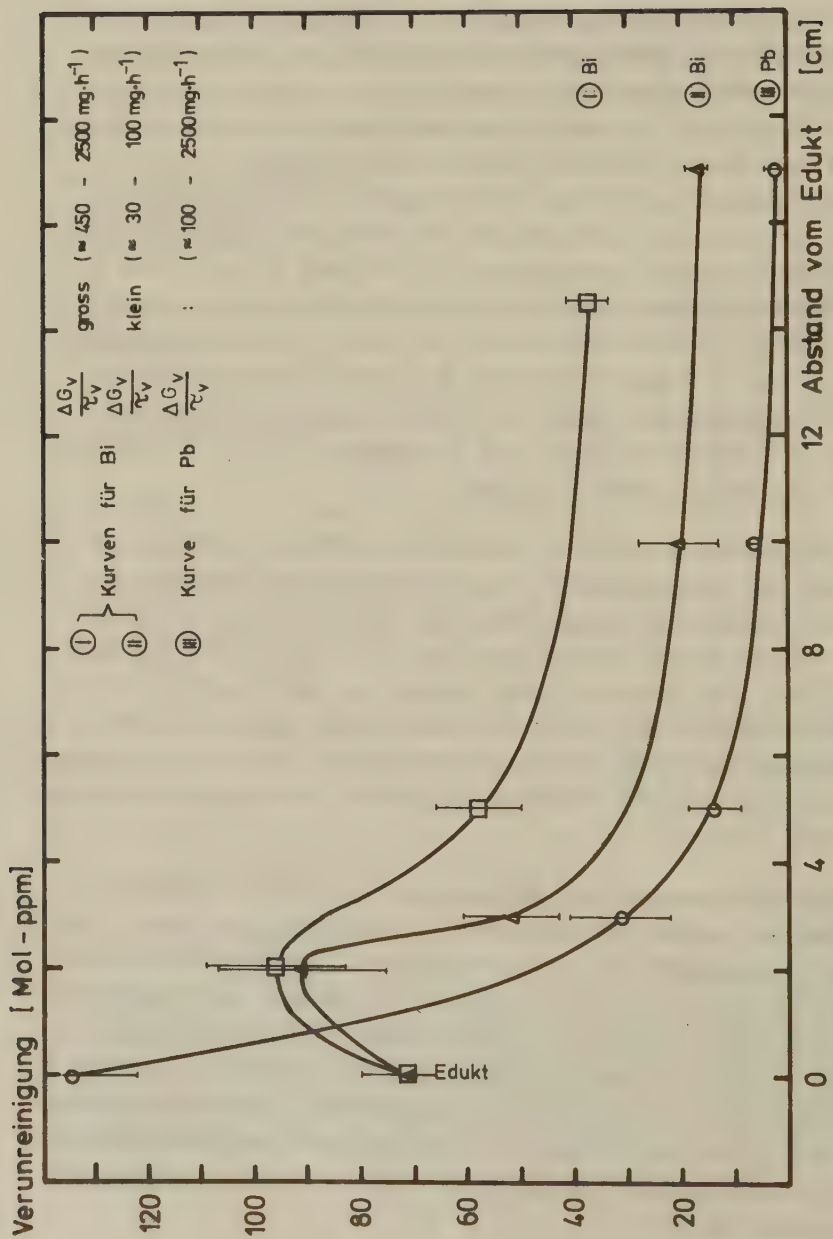
Dieser Abschnitt wird in drei Teile aufgegliedert werden. In einem ersten werden aufgrund eigener Untersuchungen Tendenzen im Reinigungseffekt beim Transport im Wasserstoffplasma bezüglich Transportweg und -geschwindigkeit vorgestellt. In einem zweiten werden zusammenfassende Resultate über die Verunreinigungen wiedergegeben sowie diskutiert, und in einem dritten sollen Ergebnisse einzelner Methoden verglichen werden.

1.3.1. Der Einfluss von Transportweg und -rate auf den Reinigungseffekt

Mit den eigenen Untersuchungen wurden vor allem zwei Erscheinungen im Zusammenhang mit einer Reinigung des Arsens verfolgt. Bei der einen handelt es sich um das Problem des auftretenden Reinigungseffektes, wenn die Transportdistanz, d.h. der Abstand zwischen Verdampfungs- und Abscheidungsort, verändert wurde. Betrachtet wurden die Verunreinigungen Blei und Wismut. Die Ergebnisse sind in Figur 14 wiedergegeben. Aufgetragen wurde die Menge an Verunreinigung in Mol-ppm gegen die Entfernung vom Schiffchen in cm. Die Werte sind dabei Mittelungen aus verschiedenen Analysen, denen jeweils eine transportierte Probe unterworfen wurde. Die Standardabweichungen sind durch die Senkrechten markiert. Die Kurve (III) zeigt die Werte für Blei. Hier ist die Tendenz offenkundig. Je weiter weg vom Verdampfungsort das Arsen abgelagert wurde, umso grösser war die reinigende Wirkung des Transportes bezüglich Blei, wobei sich die Abnahme auf den ersten fünf Zentimetern des Weges am stärksten äusserte.

Etwas komplizierter scheinen die Verhältnisse beim Wismut zu liegen, wie aus den Kurven (I) und (II) zu sehen ist. Auch hier weist der allgemeine Verlauf dahin, dass mit zunehmender Entfernung vom Schiffchen der Gehalt an Wismut in Arsen abnimmt. Daneben treten aber andere Effekte in Erscheinung, die beim Blei nicht beobachtet werden konnten. Zum einen muss hier zusätzlich unterschieden werden, ob die Probe schnell oder langsam verdampfte. Erwartungsgemäss ist die Reinigung besser bei kleinerer Verdampfungsgeschwindigkeit, d.h. bei niedereren Verdampfungstemperaturen und kleineren Temperaturgradienten.

Zum andern fällt das Maximum in beiden Kurven auf bei einer Entfernung vom Schiffchen von ungefähr zwei Zentimetern. Praktisch entspricht diese Entfernung der Zone unmittelbar um das Schiffchen herum. Dorther stammten auch die Arsenproben, die diese Resultate lieferten. Das bedeutet, dass Wismut primär etwa gleich schnell transportiert wird wie Arsen. In dieser Region scheinen sich aber die Transportverhältnisse für Wismut stark zu ändern, so dass es zurückbleibt und sich dort anreichert. Das führt dazu, dass in diesen Proben mehr Wismut als im Edukt gefunden wird. Auf eine weitergehende Deutung muss mangels differenzierterer Transportversuche und ensprechender Analysenresultate verzichtet werden.



Figur 14: Reinigungseffekt in Arsen in Abhängigkeit der Transportdistanz.

In Figur 15 ist der Reinigungseffekt in Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit dargestellt. Analysiert wurden wieder die Verunreinigungen an Blei und Wismut. Die gefundenen Werte sind auf der Ordinate in Mol-ppm aufgetragen gegen die Verdampfungsrate, $\frac{\Delta G_V}{\tau_V}$, in $mg \cdot h^{-1}$ auf der Abszisse. In der Grafik ist zusätzlich die mittlere Entfernung des Abscheidungs- vom Verdampfungsort für die einzelnen Werte angegeben, was wichtig ist für das richtige Verständnis des Kurvenverlaufs.

Allgemein sieht man, dass Arsen besser gereinigt wird bei kleiner Verdampfungsrate. Daneben tritt aber deutlich der Einfluss des Abscheidungsortes in Konkurrenz zu dem der Verdampfungsgeschwindigkeit. Das führt bei der Kurve für Wismut zu Werten, die höher liegen als der Eduktwert, wenn der Transportweg sehr kurz ist. Im Widerspruch zu Figur 14 scheint der Verlauf dann eine bessere Reinigung bei grösserer Verdampfungsrate anzuzeigen.

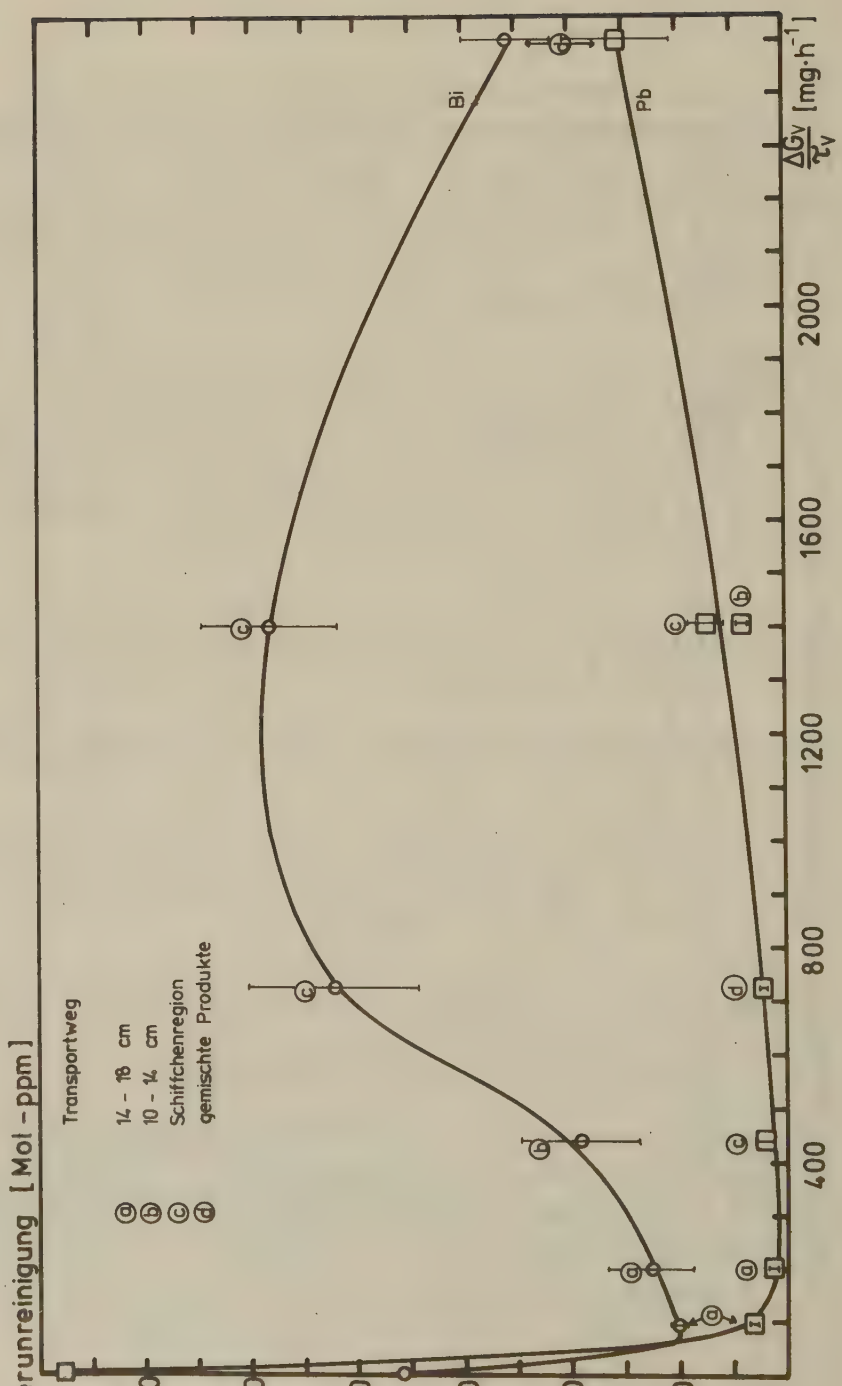
Bei der Kurve für Blei dagegen treten bei der Verdampfungsrate von 1400 $mg \cdot h^{-1}$ zwei Werte auf und die bei $\simeq$ 440 und $\simeq$ 720 $mg \cdot h^{-1}$ sind praktisch gleich gross. Sie alle demonstrieren nochmals klar den Einfluss des Transportweges.

Vergleicht man jedoch Werte von Proben, bei denen der Transportweg derselbe oder sehr ähnlich war, findet man die eingangs gemachte Feststellung bestätigt.

Bei Berücksichtigung der Transportdistanz lassen sich so alle scheinbaren Abweichungen von dieser Regel erklären. Dadurch wird deutlich, dass diese Wirkung vor allem beim Wismut die der Verdampfungsgeschwindigkeit dominiert.

Ein Vergleich der Kurven in den Figuren 14 und 15 zeigt aber auch, dass das transportierte Arsen viel effektiver vom Blei als vom Wismut gereinigt wird, weshalb sich die oben diskutierten Einflüsse bei den Kurven für Blei nicht so stark manifestieren, und ihr Verlauf regelmässiger erscheint.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass beim Transport von Arsen im Wasserstoffplasma nicht nur ein starker Reinigungseffekt sichtbar wird, sondern dass dieser durch die Verdampfungsgeschwindigkeit und den Abstand vom Verdampfungsort zum Ablagerungsort wesentlich beeinflusst werden kann. Diese hängen ihrerseits



Figur 15: Reinigungseffekt in Arsen in Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit, $\frac{\Delta G_V}{\tau_V}$.

vom Temperaturgradienten ab, so dass man durch dessen Variation die Reinigung des transportierten Materials steuern kann. Für eine genauere Untersuchung der Abhängigkeiten sind aber zusätzliche Experimente erforderlich.

1.3.2. Verunreinigungen in amorphem Phosphor

Wie erwähnt, trat primär beim Transport von Phosphor in der Wasserstoffentladung ein deutlicher Reinigungseffekt zu Tage. Nach den kinetischen und analytischen Untersuchungen am Arsen wurden deshalb verschiedene Phosphorproben aus einem Transportversuch ($p \simeq 1$ Torr, $T_D \simeq 150^oC$, abgeschieden im engeren Rohr) mit der Inversvoltammetrie analysiert.

Die Phosphorproben wurden mit $\simeq$ 10 % HNO_3 aufgeschlossen. Das Vorgehen bei der Analyse entsprach demjenigen bei der Analyse des Arsens. Um das Milieu während der Messung möglichst konstant zu halten, wurde als Leitelektrolyt 0.1 M KNO_3 gewählt.

Unter diesen Bedingungen konnten die Verunreinigungen Cadmium, Blei und Kupfer erfasst werden. Die gefundenen Resultate gehen aus der folgenden Aufstellung hervor. Die Fehlergrenze gilt für den Vertrauensbereich α = 5 %. Die Werte sind in Gewichts-ppm angegeben.

Cd: 1.15 $\pm$ 0.34
Pb: 2.52 $\pm$ 2.04
Cu: 0.89 $\pm$ 0.16

Da die gefundenen Werte recht stark streuen, scheint es sinnvoll zu sein, für umfassendere Informationen über vorhandene Verunreinigungen verschiedene Analysenmethoden einzusetzen. Die obige Phosphorprobe war aus diesem Grund mit den eingangs dieses Kapitels aufgeführten Methoden untersucht worden. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Angegeben ist jeweils der tiefste und der höchste gefundene Wert. Ein Fragezeichen bedeutet, dass zuverlässige Messungen fehlen, ein leeres Feld, dass das Element mit diesen Methoden nicht bestimmt wurde.

Verunreinigung	Edukt-material [Gew.-ppm] gefunden		Transporte mit Elektrodenabstand 150 mm [Gew.-ppm] gefunden		Transporte mit Elektrodenabstand 50 mm [Gew.-ppm] gefunden	
	minimal	maximal	minimal	maximal	minimal	maximal
Na	20	2500	10	20		
Ca	10	11	0.4	0.5	5	10
Mg	400	2000	<0.6	3	200	1000
Cl	230	233	3	14	?	?
Cr	1.9	5	<0.1	2	2	3
Mn	2	13.3	<0.1	0.5	1	5
Fe	290	500	<0.5	20	40	500
Ni	0.9	2	0.1	0.5	1	2
Cu	0.7	2	0.1	2	1	5
Cd	1	1	<0.4	1.2	?	?
As	2	32	0.5	38	0.5	2
Sb	8	8	5	8	?	?
S	63	63	23	46	?	?
C	9000	9000	200	1200		
H			1800	4000		

Tabelle 2: Gehalt an Verunreinigungen in Phosphor (in Gewichts-ppm).

Vergleicht man die Kolonnen drei und vier dieser Tabelle, so fällt auf, dass der Reinigungseffekt bei kleinerem Elektrodenabstand deutlich geringer ausfällt. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich auf physikalisches Sputtering zurückzuführen, da sich bei dieser kleinen Entfernung die Elektrodenregionen der Entladung bereits über die Ausgangssubstanz breiten.

Zeilenmässig von einer ersten Gruppe abgetrennt, findet man die Werte für Antimon, Arsen und Schwefel, die auch bei grösserem Elektrodenabstand gegenüber den Eduktwerten nicht deutlich kleiner erscheinen. Der Grund liegt darin, dass diese Elemente auf die gleiche Art transportiert werden können wie Phosphor (Veprek 1976). Diese Verunreinigungen (As, Sb, S) im abgelagerten Phosphor zeigen eine ausgesprochene Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen, wie z.B. Ablagerungstemperatur und Transportdistanz. Es ist demzufolge durchaus möglich, dass die Konzentrationen kleiner sind, als in Tabelle 2 angegeben.

In einer dritten Abteilung schliesslich finden sich die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff, wie sie aus einer Elementaranalyse, ausgeführt an einer transportierten Probe, erhalten bei grösserem Elektrodenabstand, hervorgegangen sind, zusammen mit Resultaten aus der Massenspektrometrie.

An einer transportierten Probe wurde der Gehalt an Sauerstoff mit der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie bestimmt (s. Teil B, Kapitel 2, Abschnitt 2.2. Stabilität gegen Luftsauerstoff). Es wurde mit dieser Methode eine Bedeckung von 0.5 Atomlagen Sauerstoff gefunden.

Eine experimentelle Bestätigung für den niederen Sauerstoffgehalt in den transportierten Proben wurde dadurch erhalten, dass man das Boot anstatt mit rotem amorphem Phosphor mit Phosphorpentoxid belud. Bei genügender Transportdistanz erhielt man als Produkt Phosphor mit Eigenschaften, die denjenigen sehr ähnlich waren, die man bei Proben fand, wo die amorphe Modifikation als Edukt eingesetzt worden war.

1.3.3. Vergleich verschiedener Analysenmethoden

Schon eine kurze Durchsicht der Analysenwerte in Tabelle 2 macht auf ein gravierendes Problem im Zusammenhang mit Analysen im ppm-Bereich aufmerksam.

Bei den zum Teil sehr beträchtlichen Abweichungen stellt sich unwillkürlich die Frage nach dem Wert und der Vertraubarkeit einer solchen Analysenangabe. Es besteht offenbar die Schwierigkeit, mit den verschiedenen Analysenmethoden von ein und derselben Probe konsistente Ergebnisse zu erhalten. Zur Illustration möge die Zusammenstellung in Tabelle 3 dienen. Es geht dabei nicht darum, einzelne Methoden zu verurteilen. Es soll vielmehr darauf hingewiesen werden, dass bei der praktischen Bestimmung kleiner Mengen, die nicht routinemässig erfolgt, oft experimentelle Einflüsse vorhanden sind, von denen man zum vornherein keine Kenntnis hat. Zudem können verschiedene Methoden zum Teil sehr unterschiedlich empfindlich auf eine zu analysierende Verunreinigung ansprechen.

In Tabelle 3 ist in der ersten Spalte das gefundene Element aufgeführt. Die nächsten drei Spalten zeigen die im Eduktmaterial gefundenen Werte, analysiert mit Neutronenaktivierungsanalyse (NAA), Emissionsspektralanalyse (ESA), Massenspektrometrie (MS). In den Spalten fünf bis sieben ist die analoge Zusammenstellung gemacht, diesmal für eine transportierte Phosphorprobe. Hier sind zusätzlich unten rechts die Resultate für Kupfer und Cadmium eingefügt, erhalten mit der Inversvoltammetrie. Die Analysen stammen von Eduktproben aus derselben Flasche bzw. von Proben aus demselben Transport. Ein leeres Feld bedeutet, dass die Verunreinigung nicht bestimmt wurde oder werden konnte. Ein Strich heisst, dass auf dieses Element analysiert, dass aber nichts gefunden wurde. Fragezeichen weisen auf wesentliche Unsicherheiten in der Bestimmung hin.

Wenn man diese Umstände berücksichtigt, so gelangt man zur Erkenntnis, dass man bei der Spurenanalyse mit Abweichungen innerhalb eines Faktors drei bis fünf rechnen muss. So besehen darf doch behauptet werden, dass die Ergebnisse in Tabelle 2 brauchbar sind.

NAA: Neutronenaktivierungsanalyse
MS : Massenspektrometrie

ESA: Emissionsspektralanalyse
ASV: Inversvoltammetrie

Analysiertes Element	Edukt (Merck Nr. 7270)			Transportierte Probe Elektrodenabstand 150 mm		
	NAA	ESA	MS	NAA	ESA	MS
Na	1620	20	2500	16	-	19
Mg		2000	400		1	3
Ca		10	11		0.5	0.23 ?
Fe		500	290		20	5.1
Cr		5	1.9		2	0.8
Mn	13	10	2.5	0.5	-	0.2
Ni		2	0.9		5	<0.1
As	30	2	32	27	2	??
Cl	233		230	15		30 ?
Cu	1.8	0.7	?	0.3	2	ASV 0.9
Cd	1.0			<0.4		1.1

Tabelle 3: Vergleich verschiedener Analysenresultate bei Phosphor-Proben (in Gewichts-ppm)

Abschliessend soll nochmals das wesentliche dieses Kapitels hervorgehoben werden. Die Analysen belegen eindeutig, dass sowohl Phosphor wie auch Arsen durch einen Transport in einer H.F.-Wasserstoff-Niederdruck-Entladung beträchtlich gereinigt werden kann. Die reinigende Wirkung hängt dabei ab von der Art der Verunreinigung und von den experimentellen Bedingungen, wie Elektrodenabstand, Verdampfungsgeschwindigkeit, Abstand zwischen Verdampfungs- und Ablagerungsort. Verallgemeinernd stellt man dabei fest, dass bei sonst gleichen Bedingungen der Effekt umso grösser ist, je langsamer der Transport durchgeführt wird und je weiter der Transportweg ist.

2. STRUKTUR, MORPHOLOGIE UND EIGENSCHAFTEN DES TRANSPORTIERTEN AMORPHEN PHOSPHORS

2.1. Strukturelle und morphologische Untersuchungen

Im Zusammenhang mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften von sog. "amorphem Phosphor", der in der Wasserstoff-Entladung transportiert wurde, waren Informationen über dessen Struktur und Morphologie von erstrangiger Bedeutung. Es wurden deshalb verschiedene Untersuchungsmethoden eingesetzt, von denen man Einblicke in die strukturellen und morphologischen Belange erwarten durfte.

Als solche boten sich an: röntgenographische Untersuchungen, elektronen- und lichtmikroskopische Aufnahmen, Dichtebestimmungen und Bestimmung der radialen Verteilungsfunktion (RDF). Diese letztere wurde allerdings nur an Proben gemacht, die zwar unter analogen Bedingungen, aber nicht selber hergestellt worden waren (Vepřek 1975). Auf zwei weitere Methoden, mit denen Ergebnisse im Zusammenhang mit der mikroskopischen Oberflächenbeschaffenheit erhalten wurden - Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Elektronenspinresonanz (ESR) - soll im Abschnitt 2.2. eingegangen werden.

Vorausgeschickt wird, dass bei den Transportversuchen grundsätzlich zwei verschiedene Arten von Proben auftraten. Erfolgte die Abscheidung in der Nähe der maximalen Abscheidungstemperatur, $T_D(max)$, bezüglich der Verdampfungstemperatur (s. Figur 8), so war die Probe inert gegenüber der Laboratmosphäre. Dagegen wurden Proben, die weiter von $T_D(max)$ entfernt abgeschieden worden waren, nach kurzer Zeit durch Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff angegriffen.

Für die strukturellen und morphologischen Untersuchungen wurden in der Regel aus arbeitstechnischen Gründen stabile Proben verwendet.

2.1.1. Röntgenographische Untersuchungen

Einige Aussagen bezüglich der Struktur erhoffte man sich von Röntgenaufnahmen. Es wurden zu diesem Zweick mit einer heiz- und evakuierbaren Kamera Röntgenaufnahmen von dünnen Probenplättchen gemacht, die bei verschiedenen

Temperaturen zwischen 30°C und 200°C abgelagert worden waren. Der Phosphor zeigte sich bei Proben, die sich bis zu ungefähr 115°C abgeschieden hatten, als röntgenamorph. Die Filme wiesen eine einzige, diffuse Schwärzung auf bei $2\theta = 15.50^{o}$ (Cu-K_{α}). Die Halbwertsbreite dieser Linie wurde als Mass für die "Kristallitgrösse" genommen. Diese wurde gemäss der Scherrer-Formel berechnet. Die so gefundene "Kristallitgrösse" für diese Proben lag zwischen ≈15 und ≈30 Å. Diese Grösse liegt hart an der unteren Erfassungsgrenze der Methode, so dass hier wirklich von einer amorphen Substanz gesprochen werden kann. Die Stücke wurden anschliessend im Vakuum während 3 Wochen bei etwa 270°C ausgeheizt. Es trat jedoch keine merkbare Veränderung der "Kristallitgrösse" auf (s. auch Figuren 20 und 21).

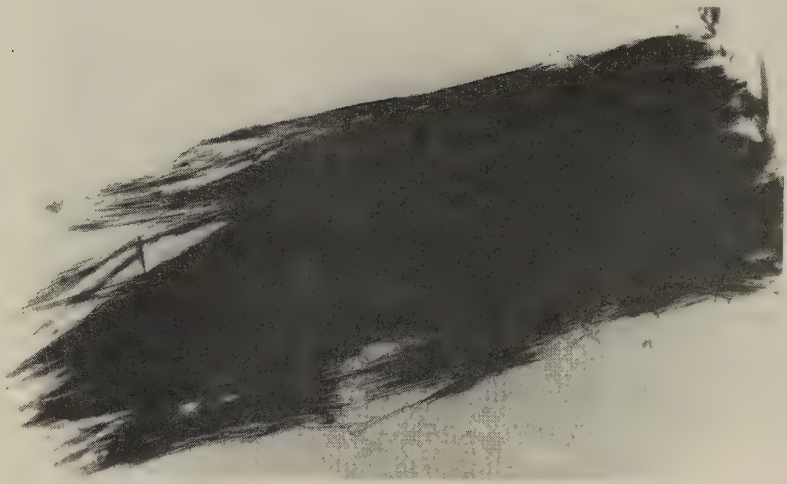
Etwas verschieden lagen die Verhältnisse bei Proben, die bei Temperaturen oberhalb etwa 150°C bis gegen 200°C abgeschieden worden waren. Diese zeigten nun mehrere und schärfere Reflexe, was einer "Kristallitgrösse" von ungefähr 120 Å entspricht. Dies steht im Einklang mit den elektronenmikroskopischen Resultaten bezüglich der Faserdicke (s. 2.1.2.). Auch aufgrund dieser Aufnahmen war eine eindeutige Indizierung nicht möglich.

2.1.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

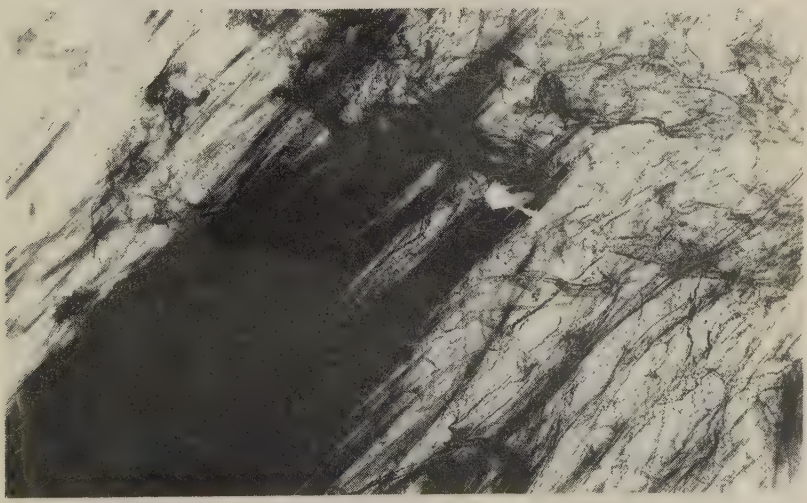
Um weitere Aufschlüsse über strukturelle Einzelheiten zu erhalten, wurden transportierte Proben mit dem Transmissions- (Abbildung und Beugung) und dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Da aufgrund der Röntgenaufnahmen die Ordnung im Phosphor, abgeschieden bei Temperaturen > 150°C grösser schien, wurden Stücke zur Untersuchung ausgewählt, wo die Abscheidungstemperatur zwischen 185 und 200°C gelegen hatte ($p \simeq 0.95$ Torr, abgeschieden im engeren Rohr).

Im Transmissionselektronenmikroskop war auch wirklich ein faseriger Aufbau dieser Proben zu sehen (Figuren 16.1 und 16.2). Solche Regelmässigkeiten gehen ebenfalls aus Elektronenbeugungsaufnahmen (Figur 16.3) hervor. Die erhaltenen Reflexe erlaubten aber keine eindeutige Indizierung. Aus der Periodizität konnte immerhin eine c-Achse (Achse in Faserrichtung) von 3.22 Å und

Figur 16.1. und 16.2. : Faserstruktur im transportierten Phosphor, abgeschieden bei $T_D \gtrapprox 150$ °C (TEM und REM).

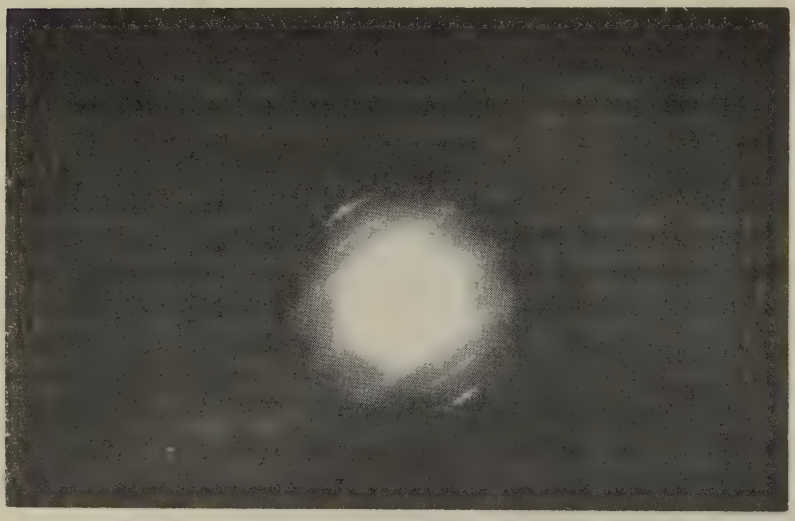


Figur 16.1. 0.55µ

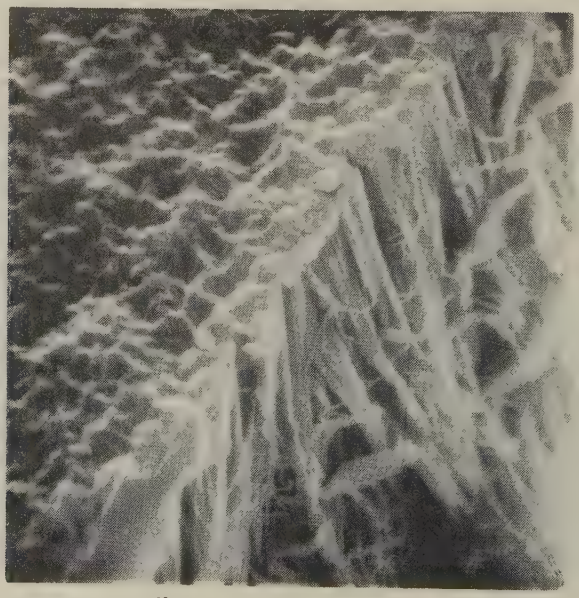


Figur 16.2. 0.2µ

Figur 16.3. und 16.4. : Faserstruktur im transportierten Phosphor, abgeschieden bei $T_D \approx 150\ ^{o}C$ (TEM und REM).



Figur 16.3.



Figur 16.4. 16 µ

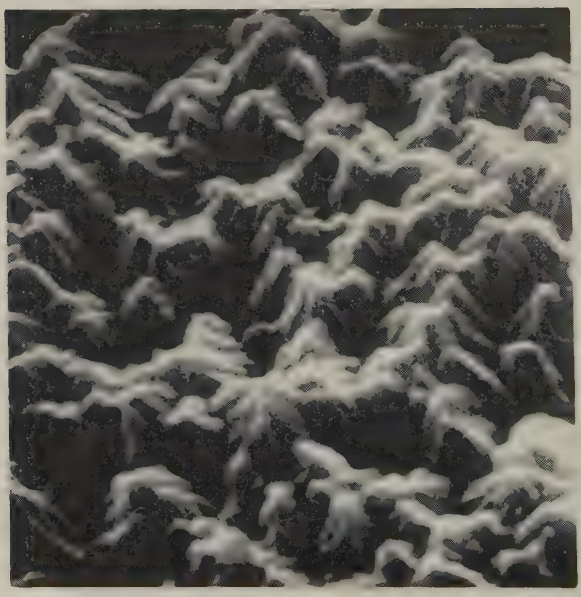
Figur 17.1. und 17.2. : Strukturelle und morphologische Oberflächenbeschaffenheit des transportierten Phosphors, abgeschieden bei $T_D \gtrsim 150\ ^{o}C$, in sequenter Vergrösserung (REM).

Figur 17.1. ⟷ μ

Figur 17.2. ⟷ 17 μ

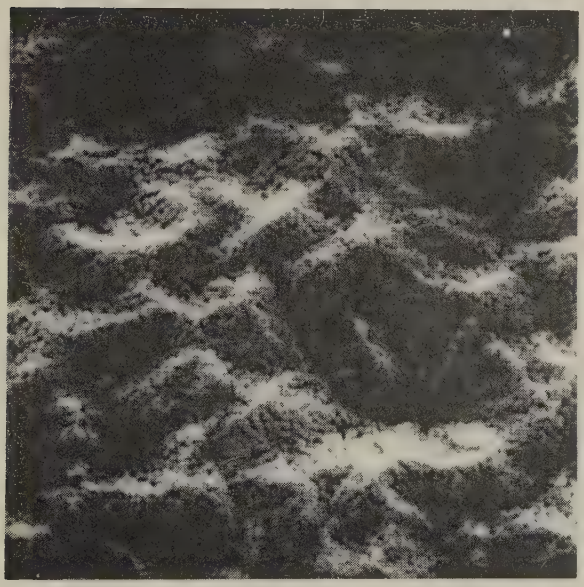
Figur 17.3. und 17.4. : Strukturelle und morphologische Oberflächenbeschaffenheit des transportierten Phosphors, abgeschieden bei $T_D \gtrsim 150$ C, in sequenter Vergrösserung (REM).

Figur 17.3. 17 µ

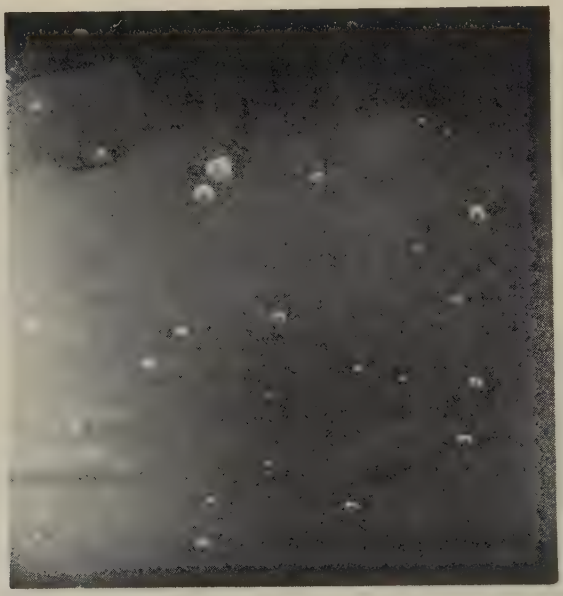


Figur 17.4. 0.42µ

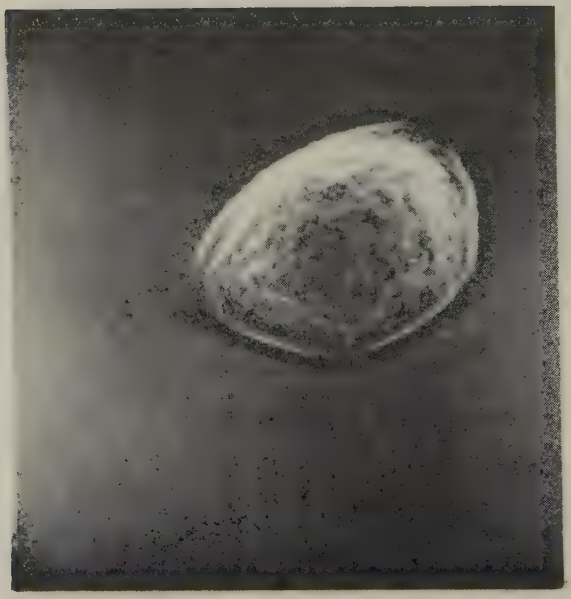
Figur 18 : Einfluss der Plasmabedingungen auf die Oberflächenmorphologie des transportierten Phosphors (REM).



Figur 19.1. und 19.2. : Beschaffenheit der substratseitigen Oberfläche des transportierten Phosphors (REM).

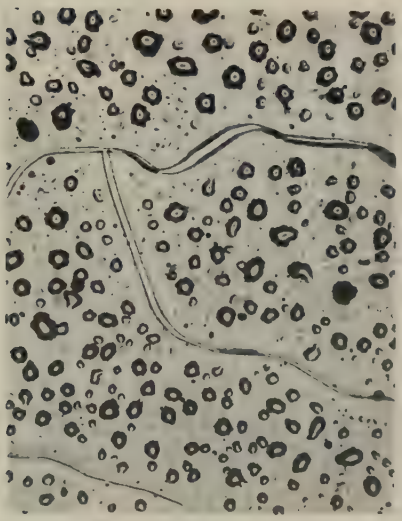


Figur 19.1. 17 µ

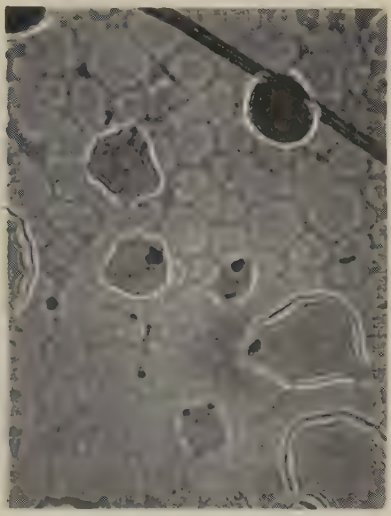


Figur 19.2. 0.8 µ

Figur
20.1. und 20.2. : Lichtmikroskopische Aufnahmen von transportiertem Phosphor, abgeschieden als dünne Schicht auf einem Quarzsubstrat bei $T_D \simeq 95$ °C. Abscheidungsrate, $\frac{\Delta G_D}{\tau_D}$: 13 mg·h^{-1}.

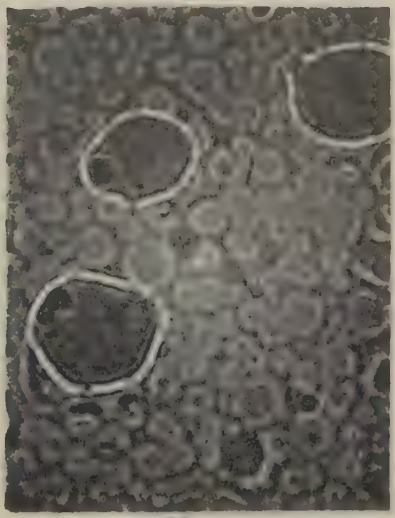


Figur 20.1. 156 µ



Figur 20.2. 15.6 µ

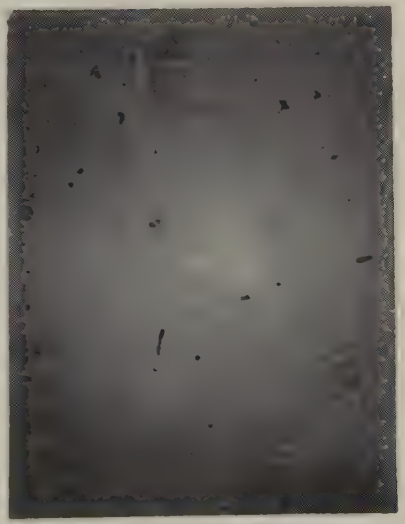
Figur 20.3. 156 µ



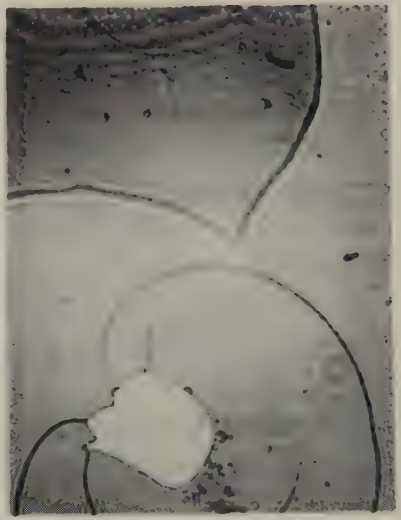
Figur 20.4. 15.6 µ

Figur 20.3. und 20.4. : Dieselbe Schicht nach dem Tempern (4 h, 260 °C, $p < 10^{-4}$ Torr.)

Figur 21.1. und 21.2. : Lichtmikroskopische Aufnahmen einer homogenen Phosphorschicht, abgeschieden auf Quarz bei $T_D \simeq 75\ ^{o}C$. Abscheidungsrate: 1.7 $mg \cdot h^{-1}$.



Figur 21.1. : vor dem Tempern
15.6µ



Figur 21.2. : nach dem Tempern (4 h, 260 °C, $p < 10^{-4}$ Torr).
15.6µ

eine a-Achse von 3.05 Å berechnet werden. Der a-Wert muss eventuell verdoppelt werden, da für diesen wesentlich diffusere Reflexe ausgewertet werden mussten. Weil Einkristallaufnahmen nicht möglich sind, muss man sich im übrigen auf die Feststellung beschränken, dass bei höheren Abscheidungstemperaturen eine Vorzugsrichtung und Kristallisation sichtbar wird.

Eine Bestätigung dafür erhält man aus rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen. Figur 16.4 zeigt die 6000-fache Vergrösserung einer Stelle, wo ein Phosphorplättchen entzweigebrochen wurde. (Die jeweiligen Massstäbe sind bei den Figuren 16.1 bis 16.4 angegeben). Ein Grössenvergleich führt zu konsistenten Werten und ergibt Nadeldicken zwischen 500 und 1000 Å, wobei einzelne Fasern mit dem TEM bis zu 50 bis 100 Å aufgelöst werden können. Damit kommt man zu ähnlichen Grössenordnungen, wie sie aus den Röntgenaufnahmen ermittelt wurden.

Weitere Hinweise bezüglich einer ausgezeichneten Richtung mit Faserstruktur erfährt man aus den Oberflächenaufnahmen, die mit dem Rasterelektronenmikroskop gemacht wurden (Figuren 17.3 und 17.4). In unterschiedlicher Vergrösserung (Massstäbe s. Figuren) ist hier die Wachstumsfläche aufgenommen worden. Beide Aufnahmen weisen eindeutig auf ein gegen oben gerichtetes Wachstum hin, was ebenfalls mit einer Faserstruktur vereinbar ist.

Keine solche konnte dagegen bei Proben beobachtet werden, wo $T_D \lesssim 100^oC$ war, aber dennoch in der Nähe von $T_D(max)$ lag.

2.1.3. Weitere strukturelle Untersuchungen

Als zusätzliche Information über die Struktur soll das Ergebnis aus der Bestimmung der Radialverteilungsfunktion erwähnt werden (Beyeler und Veprek 1978). Die bislang erhaltenen Resultate weisen auf eine wohldefinierte Nahordnung im atomaren Aufbau hin, die Verwandtschaften mit der Modifikation des schwarzen Phosphors zeigt. Der Verlauf der Kurven ist dabei der gleiche, sowohl von Proben, die bei 130^oC im "Afterglow" abgeschieden, als auch von solchen, die an der Rohrwand bei $\lesssim 10^oC$ abgeschreckt wurden. Keine Aenderung konnte auch nach 23-tägigem Tempern bei 260^oC festgestellt werden. Die Proben

waren unter analogen allgemeinen Transportbedingungen dargestellt worden, wie sie in der vorliegenden Arbeit geschildert sind.

Eine weitere Information erhält man aus IR-Spektren. Figur 23.2 zeigt ein Spektrum mit nur einer Bande in der Region der P-H-Streckschwingungen. Es wurde an einer Probe aufgenommen, die bei 100°C abgeschieden wurde. T_D und T_V liegen also weit auseinander. Dem gegenüber finden wir in Figur 23.1 ein Spektrum mit zwei Banden. Hier betrug die Abscheidungstemperatur 178°C und lag somit viel näher bei T_D(max). Wie in Abschnitt 2.4. ausführlicher diskutiert wird, dürfte dieser Unterschied in dem unterschiedlichen Gehalt an Wasserstoff begründet sein, der zu andersartigen P-H-Gruppierungen führt.

Die Dichte des im Wasserstoffplasma transportierten Phosphors wurde mit der Schwebemethode in zwei verschiedenen Immersions-Lösungen bestimmt. Es geht dabei darum, dass man Probenstückchen in eine Lösung bringt und deren Dichte durch Zugabe einer zweiten Flüssigkeit unterschiedlicher Dichte unter thermostatisierten Bedingungen solange verändert, bis die Teilchen schweben. Nach Evakuieren wird ein genau bestimmtes Volumen herauspipettiert, ausgewogen und so die Dichte der Schwebeteilchen bestimmt. Als Medium wurde einmal das System Thalliumformiatlösung-Wasser (Clericis-Lösung) und ein ander Mal Diiodmethan-Chloroform verwendet. Die Präzision der Bestimmung liegt bei $\pm$ 0.02 g·cm^{-3}.

Der Durchschnittswert aus einer ersten Messreihe mit Proben, abgelagert bei niedriger Temperatur ergab sich zu (2.08$\pm$0.02) g·cm^{-3}. Wurden diese Proben bei 270°C und in einem Vakuum von ungefähr 10^{-4} Torr längere Zeit getempert, so stieg die Dichte auf (2.14 $\pm$ 0.02) g·cm^{-3}. In einer zweiten Mess-Serie wurde die Dichte einer Probe bestimmt, die bei 198°C abgeschieden worden war. Hier lag der Durchschnittswert bei (2.13 $\pm$ 0.02) g · cm^{-3}. Alle Bestimmungen wurden bei 20°C durchgeführt.

Vergleicht man diese Werte mit den bisher bekannten Daten, so findet man, dass sie deutlich über der Dichte des weissen Phosphors liegen (ϱ = 1.82 g·cm^{-3}) und sich stark in Richtung der kristallinen Form des roten Phosphors

bewegen (ϱ = 2.34 $g \cdot cm^{-3}$) (CRC Handbook of Chemistry & Physics, 55th Ed., 1974/75). Auch diese Erscheinung deutet auf eine gewisse Ordnung der atomaren Struktur zumindest im nahen Bereich hin.

2.1.4. Morphologische Untersuchungen der Oberfläche

Zur Ergründung der Oberflächenmorphologie wurden vor allem das Rasterelektronen- und das Lichtmikroskop eingesetzt. Beide lieferten interessante Hinweise auch bezüglich des Wachstums der Schichten.

In den Figuren 17.1 bis 17.4 ist eine Sequenz zu sehen, die einen Ausschnitt aus der Oberfläche eines Phosphorstückes zeigt, das bei ungefähr 200°C abgelagert worden war. Aufgenommen wurde hier die dem Plasma zugewandte Seite. Schon bei geringer Vergrösserung fallen die in Grösse und Verteilung unterschiedlichen Buckel auf. In etwa 25-fach stärkerer Vergrösserung sieht man in Figur 17.2 vier solche Erhebungen in verschiedenen Stadien, wobei die oben links unmittelbar im Entstehen begriffen ist. Daraus lässt sich ableiten, dass die Wölbungen keine statischen Gebilde sind, sondern dass es sich dabei um Gebiete bevorzugten und gegenüber der restlichen Fläche momentan beschleunigten Wachstums handelt. Eine einleuchtende Erklärung dafür ist, dass sich an diesen Stellen Keime gebildet haben, von denen aus das Schichtwachstum fortschreiten kann.

In dieselbe Richtung weist auch, dass die Fasern in den Buckeln ihre Lage von der Vertikalen am Rand gegen die Horizontale im Zentrum ändern. Was bei der Betrachtung weiter auffällt ist, dass die Oberfläche neben diesen Buckeln eine zusätzliche Feinstruktur aufweist. Detailliertere Information über die Feingestaltung geben die Figuren 17.3 und 17.4. In Abbildung 17.3 entspricht die als Massstab gezeichnete Strecke 1.7 μ, in 17.4 0.4 μ. Die Struktur entpuppt sich als die aufstehenden Enden einer Art Nadeln und Fasern. Ihre Dicke entspricht weitgehend derjenigen, die schon in den Figuren 16.4 gefunden wurde, so dass die Vermutung nahe liegt, dass diese Phosphorschichten kolumnar gewachsen sind.

Dem gegenüber lassen die Beobachtungen an Proben, die bei tieferer Temperatur ($T_D \lesssim 100°C$) in der Nähe von $T_D(max)$ schnell abgeschieden wurden, keine solchen

Schlüsse zu (s.a. Figur 24.2).

Beim Wachstum spielen aber offensichtlich die lokal herrschenden Plasmabedingungen eine wichtige Rolle. Aus einer andern Zone des gleichen Stückes stammt das Bild 18. Die zum Grössenvergleich gezeichnete Strecke entspricht hier 0.42 μ. Die allgemeine Erscheinungsform in 18 ähnelt derjenigen in 17.4, nur erscheint alles abgeflacht. Es tritt hier dafür eine weitere Aufgliederung hervor, wie sie bei den Aufnahmen 17 nicht beobachtet werden konnte. Bei weiterer Vergrösserung sieht die Oberfläche "blumenkohlartig" aus, d.h. die Enden sind abgerundet. Der Durchmesser eines kleinen Köpfchens liegt wieder um 400 Å. Das lässt sich so deuten, dass wir es auch hier mit den Enden der Nadeln zu tun haben, die möglicherweise durch Oxidationseinflüsse abgerundet wurden.

Dass diese kolumnare Struktur und die oben besprochene Morphologie Auswirkungen beim Wachstum sind, verdeutlichen die Aufnahmen 19.1 und 19.2. Von Proben aus demselben Transport, die den vorgängig diskutierten unmittelbar benachbart waren - aus präparationstechnischen Gründen konnten nicht dieselben betrachtet werden - zeigen sie die dem Abscheidungsfinger zugewandte Seite. Die Vergrösserung in 19.1 entspricht dabei derjenigen in 17.2 bzw. in 19.2 der halben in 17.4. Schon eine flüchtige Betrachtung macht klar, dass hier die Buckel viel kleiner und wahrscheinlich auf Poren in der Glaswandung des Fingers zurückzuführen sind. Ebenso dürfte es sich bei den übrigen leicht hügelförmigen Formationen in 19.1 um Auswirkungen des Glassubstrats handeln. Ansonst erscheint die Oberfläche praktisch strukturlos.

Zur Abbildung der Oberfläche wurde auch das Lichtmikroskop eingesetzt. Untersucht wurden hier Schichten, die auf Substraten aus Quarz oder pyrexähnlichem Material abgelagert worden waren. Anhand der Abbildungen 20.1 bis 20.4, sowie 21.1 und 21.2 sollen einige Aspekte besprochen werden. Es handelt sich dabei um Aufnahmen, die im Durchlicht gemacht wurden. Die entsprechenden Massstäbe sind wieder den zum Vergleich eingezeichneten Strecken zu entnehmen.

Nachdem die Proben unmittelbar nach Versuchsende im Lichtmikroskop untersucht worden waren (Aufnahmen 20.1, 20.2 und 21.1), wurden sie bei 260^{o}C und einem

Druck $p < 10^{-4}$ Torr während etwa 4 h getempert und wieder fotografiert (Aufnahmen 20.3, 20.4 und 21.2).

Die Fotos 20.1 und 20.2 zeigen Ausschnitte aus einer Schicht, die ungefähr 2.4 µ dick war und bei 95°C Substrattemperatur mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 13 $mg \cdot h^{-1}$ abgeschieden worden war. Als erstes fällt auf, dass die Oberfläche nicht glatt ist, sondern deutliche Strukturierungen aufweist. Zum einen erkennt man hellere rundliche Gebilde, meist von einer dunklen Zone umgeben und in ihrer Mitte eine dunkle Stelle aufweisend. Es handelt sich dabei um Erhebungen sehr ähnlich denjenigen in Figur 17. Dies konnte eindrücklich im Auflicht aufgrund der Tiefenschärfe und der Beleuchtung gesehen werden. Wie in Figur 17 weisen die Hügel sehr unterschiedliche Grössen auf. Es handelt sich hier um Zonen bevorzugten Wachstums. Aufnahme 20.2 zeigt dieselbe Oberfläche in zehnfach höherer Vergrösserung. Daraus wird ebenfalls deutlich, dass diese mit grösseren und kleineren Hügeln übersät ist. Die markanteren sind hier jeweils von hellen Streifen umgeben (rechts ist eine Verunreinigung).

Zum anderen sieht man in 20.1 zusätzlich Risse. Solche ziehen sich über das ganze Plättchen. Dass es sich hier nicht um Risse, die beim Abkühlen des Plättchens entstanden sind, handelt, konnte daraus ersehen werden, dass sie mit Phosphor bedeckt waren, Abkühlrisse hingegen, die ebenfalls vorhanden waren, nicht. Die Gräben könnten dadurch entstehen, dass während des Wachstums der Schicht Wasserstoff aus dem bereits abgeschiedenen Material desorbiert. Diese Interpretation wird dadurch gestützt, dass die Erscheinung vor allem bei Proben auftritt, die schnell abgeschieden werden, die also viel Wasserstoff einbauen. Zwei Erscheinungen waren dabei auffallend, wovon die eine in 20.1 deutlich zu sehen ist. Die Anzahl der Kuppen, vor allem der grossen, ist in unmittelbarer Nähe dieser Grabensysteme sehr gering, in den Gräben selber praktisch Null. Zum zweiten waren alle diese Systeme beidseitig eingedämmt.

Ein Vergleich der Bilder 20.1 und 20.2 mit 21.1 legt nahe, dass es bei den geschilderten Eigenheiten um Wachstumseffekte geht. Abbildung 21.1 wurde von einem Plättchen gemacht, das extrem langsam beschichtet worden war. Die Bedingungen waren: Abscheidungstemperatur T_D: $\approx 75°C$, durchschnittliche Schichtdicke $\bar{d}$: 3.2 µ, Abscheidungsgeschwindigkeit $\frac{\Delta G_D}{\tau_D}$: 1.7 $mg \cdot h^{-1}$. Die Vergrösserung ist die gleiche wie in 20.2. Es ist unschwer zu erkennen, dass

die Schicht viel homogener ist, eine Tatsache, die auch von blossem Auge sichtbar war. Wachstumskuppen fehlen sozusagen ganz. Bei dieser Schicht waren auch keine Gräben feststellbar. Auch hier tritt die Bedeutung der Abscheidungsgeschwindigkeit in Erscheinung.

Unter Berücksichtigung der Abscheidungsbedingungen lassen sich diese Beobachtungen wie folgt zusammenfassen: Phosphorschichten, die näher bei der maximalen Abscheidungstemperatur, $T_D(max)$, abgeschieden wurden, sind homogen und ihre Oberfläche ist im allgemeinen unstrukturiert. Je nach Schichtdicke sind sie klar, gelbrot bis dunkelrot, glasig bis metallisch glänzend und hart. Sie tendieren deshalb, je nach Substratoberfläche, zum Abspringen. Auch nach längerem Liegenlassen an der Laborluft (2 bis 3 Monate) zeigen sie sich nicht sichtbar verändert und trocken, was eine beträchtliche Dauerhaftigkeit beweist.

Im Gegensatz dazu sind die Schichten, wo bei der Abscheidung der Unterschied zwischen T_D und $T_D(max)$ gross war (hier $T_D \leq 140^oC$) gelb-orange bis braun-orange und oft undurchsichtig. Ihre Oberfläche ist nicht homogen und glatt, sondern mit Gräben und Kuppen durchsetzt und vielmals aufgesprungen. Die Schichten machen einen "weichen" Eindruck, erscheinen feucht, was in Richtung einer verstärkten Wasseradsorption weist.

Abschliessend soll noch ein Effekt erwähnt werden, der in einem späteren Kapitel ausführlicher behandelt wird: das Verhalten des transportierten Phosphors beim Tempern im Vakuum.

Allgemein ist zu bemerken, dass die Proben durch das Tempern viele Risse davontrugen und teilweise absplitterten, wie dies links in Abbildung 21.2 zu sehen ist. Im übrigen blieb die Morphologie grundsätzlich unverändert, was ein Vergleich der Fotografien mit jeweils gleicher Vergrösserung zeigt. Zwei wesentliche Unterschiede offenbaren sich aber zwischen 20.1 und 20.3, die zum Teil auch in 20.2 und 20.4 erkennbar sind. Die Wachstumskuppen erscheinen im Umriss gerundet. Dies geht auch aus 20.4 hervor. Auffallender ist aber, dass die Breite der Risse ganz enorm zugenommen hat. Beides lässt auf die Verflüchtigung einer Spezies schliessen. Dies deckt sich mit den Feststellungen, die in Teil A, Kapitel 2.3.3.3. bezüglich des Mechanismus gemacht wurden und auch mit einer gemessenen Gewichtsabnahme. Zudem steht damit eine Zunahme der

Dichte, wie sie früher erwähnt wurde, im Einklang.

Gesamthaft lassen die Beobachtungen und Resultate folgende Schlüsse zu: Der amorphe Phosphor, der in der Wasserstoff-Entladung transportiert und an einem andern Ort abgeschieden wird, besitzt eine Nahordnung, die gewisse Aehnlichkeiten mit der Modifikation des schwarzen Phosphors zeigt. Je nach Abscheidungsbedingungen, vor allem bei grosser Abscheidungsrate, treten auf der Oberfläche kuppenartige Erhöhungen auf, die wahrscheinlich durch die Keimbildung und anschliessendes bevorzugtes und beschleunigtes Wachstum bewirkt werden.

Lagen bei der Abscheidung die Verdampfungs- und die Abscheidungstemperatur näher beieinander und war $T_D \geq 150^oC$ (d.h. T_D näher bei $T_D(max)$), so weisen die dickeren Proben Faser- oder Nadelstruktur auf. Viel homogenere Schichten erhält man, wenn bei tieferer Temperatur langsam abgeschieden wird ($T_D \leq 115^oC$).

2.2. Stabilität gegen Luftsauerstoff und Wasser

Um die Stabilität gegen Luftsauerstoff und die sich daraus ergebenden Konsequenzen betreffend die mikroskopische Oberflächenbeschaffenheit zu untersuchen, wurde vor allem die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) eingesetzt. Weitere Hinweise über das Verhalten gegenüber Sauerstoff bei der Herstellung und Aufbewahrung der Schichten wurden aus Infrarot(IR)-Messungen und Elektronenspinresonanzstudien (ESR) erhalten. Es wurde schon früh festgestellt, dass in der Wasserstoffentladung transportierter amorpher Phosphor, der in Schichten von mehreren hundert µ Dicke abgelagert worden war, ohne sichtbare äussere Veränderung während zwei bis drei Jahren an der Luft aufbewahrt werden konnte (Vepřek 1977). Diese Tatsache liess eine aussergewöhnliche Stabilität gegen Luftsauerstoff vermuten.

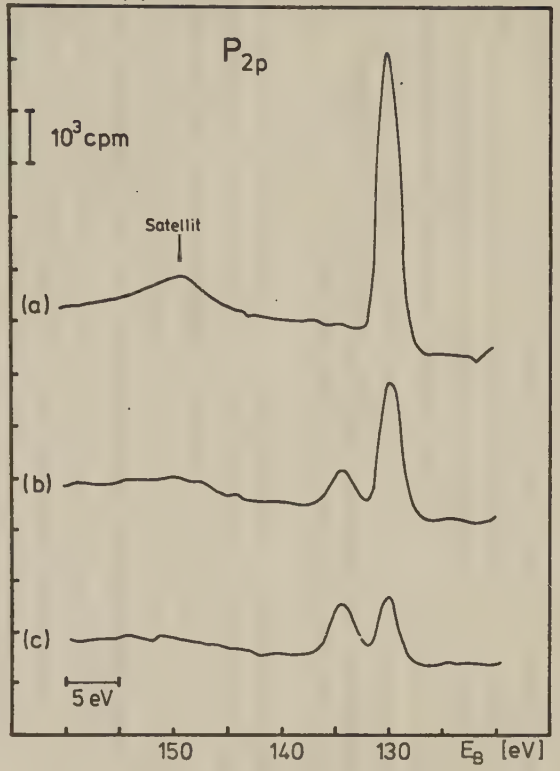
Um diesen Umstand abzuklären, wurde mit Hilfe der XPS die Oberfläche frisch abgelagerter Proben von etwa 20 µ Dicke untersucht, die ungefähr 30 min der Luft ausgesetzt gewesen waren, bevor das Spektrum aufgenommen wurde (Brunner et al. 1978). Neben den erwarteten Phosphorlinien konnten nur schwache C_{1s}- und O_{1s}-Linien nachgewiesen werden. Aus der Intensität der Sauerstofflinie konnte auf eine Bedeckung der Oberfläche mit etwa einer halben Atomlage

Sauerstoff geschlossen werden. Insbesondere ist hervorzuheben, dass Photolinien, die dem oxidierten Zustand des Phosphors entsprechen und deshalb auf eine andere Bindungsenergie hinweisen müssten, nicht feststellbar waren. Dies steht im Einklang mit der kleinen Intensität der O_{1s}-Linie (Figuren 22, Spektren (a)). Hinzuzufügen ist, dass es sich bei der zusätzlichen Linie, die in Figur 22.1 bei höherer Bindungsenergie zu sehen ist, um einen Plasmon-Satelliten der P_{2p}-Linie handelt. Dieser kommt dadurch zustande, dass Photoelektronen durch Plasmonanregung diskrete Energieverluste erlitten haben.

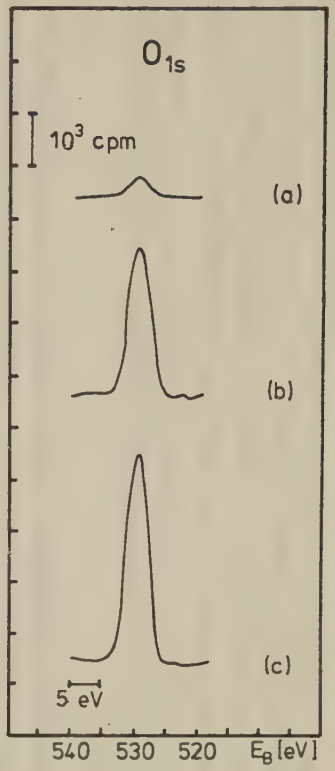
Eine Aenderung des Spektrums war auch nicht feststellbar, nachdem die Proben vier Stunden bei 150°C an der atmosphärischen Luft und anschliessend bei einer Atmosphäre während etwa drei Wochen in einem Exsikkator mit Silikagel gehalten wurden. Darauf setzte man die Proben erst eine Stunde, dann weitere dreieinhalb Stunden bei etwa 50°C dem Wasserdampf aus. Die sich dabei ergebenden Veränderungen sind in den Figuren 22.1 und 22.2 festgehalten. Aufgetragen wurde jeweils die aufsummierte Intensität (cpm) gegen die Bindungsenergie in eV. In den Darstellungen (a) der Figuren 22.1 und 22.2 findet man die Spektren der frischen Probe mit der P_{2p}- bzw. der entsprechenden O_{1s}-Photolinie, währenddem die Darstellungen (b) die Verhältnisse nach einer und (c) nach dreieinhalb Stunden über Wasserdampf wiedergeben. Es ist dabei zu bemerken, dass in dem Mass, wie die Sauerstoffintensitätslinie zunimmt, die P_{2p}-Bande kleiner wird und aufspaltet. Es tritt ein neuer Bindungszustand auf und gleichzeitig verschwindet der Plasmon-Satellit. Aus den Intensitätsverhältnissen ergibt sich in (b) eine Oxidschicht von etwa 20 µ, in (c) eine solche von etwa 50 µ Dicke. Letzterer Wert wurde auch bei Proben gefunden, die über mehrere Jahre hinweg an der atmosphärischen Luft aufbewahrt und anschliessend im UHV bei etwa 250°C getempert worden waren.

In die nämliche Richtung einer ausgezeichneten Stabilität des transportierten Phosphors gegen Luftsauerstoff wiesen auch Infrarotmessungen, die an zwei bis drei Jahre der Atmosphäre ausgesetzten Proben gemacht wurden. Es zeigte sich nur eine schwache Absorptionsbande zwischen 1000 und 1100 cm^{-1},

Figur 22.1.: Röntgenphotoelektronenspektrum (XPS) von transportiertem Phosphor: Phosphor-2p-Banden für (a) eine frische Probe, die ca. 30 min mit atmosphärischer Luft in Kontakt war, (b) nachdem die Probe während einer Stunde bei etwa 50 °C über Wasserdampf gehalten wurde, (c) nach dreieinhalb Stunden bei 50 °C über Wasserdampf.



Figur 22.2.: XPS von transportiertem Phosphor: Sauerstoff-1s-Photolinie: (a), (b), und (c) wie 22.1.



die der P-O-Streckschwingung zugeordnet werden konnte (Nakamoto 1973). Legte man mehrere dünne Plättchen übereinander, so dass ihre Dicke etwa derjenigen der oben erwähnten Probe entsprach, so verstärkte sich auch die gesamte Absorption zwischen 1000 und 1100 cm^{-1}. Das deutet gleichzeitig darauf hin, dass sich der Sauerstoff an der Oberfläche der Proben befindet, möglicherweise in Form von $HPO_3 \cdot (H_2O)_n$-Schichten. Diese Vermutung wird unterstützt durch IR-Messungen, die an Proben vorgenommen wurden, die bei 200°C ausgeheizt worden waren.

Neben den XPS-Messungen, dem Reinheitskriterium und dem niederen Wasserstoffgehalt konnten einige Hinweise bezüglich der hohen Sauerstoffstabilität auch aus ESR-Studien erhalten werden (Deiss et al. 1978). Zu diesem Zweck wurden zuerst Messungen an einer transportierten Probe zwischen 3.5 K und Raumtemperatur gemacht. Es trat dabei ein Signal auf bei g = 2.0015 mit einer Linienbreite von 4.5 G. Beim Abkühlen änderte es sich nur bezüglich seiner Intensität. Praktisch das gleiche Resultat wurde erhalten, nachdem man die Probe bei einer Temperatur von 260°C und einem Druck $p < 10^{-5}$ Torr während etwa 3 h getempert hatte. Vergleiche mit einem Standard ergaben für dieses Signal eine freie Spindichte von etwa 1.5×10^{16} Spins$\cdot cm^{-3}$ (2×10^{14} Spins$\cdot mMol^{-1}$), einen für einen amorphen Festkörper recht niedrigen Wert.

Betrachtete man das Ausgangsmaterial bei Raumtemperatur, so konnte auch hier der Peak beobachtet werden mit einer Linienbreite von 4.5 G und einer ungefähr 10mal grösseren Intensität. Bei den angegebenen Spindichten muss mit einer Unsicherheit von $\pm$ einer halben Zehnerpotenz gerechnet werden. Diese Befunde lassen folgende vorläufige Interpretation zu: Das beschriebene Signal dürfte entweder von sog. "Dangling Bonds" im Phosphor, oder aber von den Verunreinigungen, vor allem Eisen, Nickel und Kupfer, stammen. Dies ist vereinbar mit dem Unterschied in der Intensität zwischen Edukt und Transportprodukt.

Die relativ kleine Zahl freier Spins im abgeschiedenen Phosphor kann als Indiz für eine erhöhte Stabilität gelten, sofern sie von der effektiven Anzahl an "Dangling Bonds" herrührt. Zur Klärung sind aber differenziertere Untersuchungen erforderlich.

2.3. Wasseradsorption und Wassergehalt

Es ist bekannt, dass amorphe Stoffe im allgemeinen strukturelle Fehler aufweisen, die eine Absorption verschiedener Gase ermöglichen. Dabei kann man zur Hauptsache drei Erscheinungen erwarten:

- Werden die Gase an Defekten wie "Dangling Bonds" adsorbiert, so ist ihre Bindung fest. Wenn überhaupt, dann können sie erst bei einer relativ hohen Temperatur desorbiert werden.
- Werden sie hingegen im Innern von Poren adsorbiert, dann ist zum grossen Teil eine Desorption auch bei niedriger Temperatur möglich. Die Adsorption ist weitgehend reversibel.
- Es werden umso weniger Gase absorbiert, je höher die strukturelle Ordnung ist.

Es wurden daher folgende Messungen durchgeführt, um die Mengen an aufgenommenem H_2O, CO_2, O_2 usw. zu bestimmen:

a) Bei der Auswaage nach dem Transport wurde der Waageraum mit einem feuchten Wattebausch versehen und die Gewichtszunahme in Abhängigkeit der Zeit verfolgt.

b) Anschliessend wurde die Probe an der Laborluft liegen gelassen und nach ca. 2 Tagen die Differenz zur ersten Ablesung notiert.

c) Sofern man die Probe nicht für die Aufnahme von Spektren benötigte, wurde sie während etwa einem Tag in einem luftdichten Gefäss, das ebenfalls einen feuchten Wattebausch enthielt, aufbewahrt, dann unmittelbar nach dem Oeffnen ausgewogen und wieder die Gewichtszunahme bestimmt.

d) Schliesslich wurden die Proben in der Regel während ungefähr einem Tag über Molekularsieb (Union Carbide Typ 4 A, 1/8") bei Raumtemperatur getrocknet, um zu sehen, wieviel vom adsorbierten Wasser wieder desorbierte.

e) Sofern die Beschaffenheit der Probe es erlaubte, wurden die HO-H-Schwingungsbanden im Gebiet zwischen 2300 und 4600 cm^{-1} aufgezeichnet.

Der Angabe und Diskussion der Messergebnisse sei vorausgeschickt, dass für alle in den Tabellen 4 bis 7 aufgeführten Proben unter Berücksichtigung eines experimentellen Fehlers folgende Transportbedingungen gelten: Rohrdurchmesser: 10 cm, $p \simeq 0.55$ Torr, $i \simeq 1.7$ A, $T_V \simeq 230^oC$. Zudem muss berücksichtigt werden, dass im kommenden vielfach aufgrund der Substrattemperatur verglichen und argumentiert wird. Dies ist dadurch gerechtfertigt, dass die übrigen Abscheidungsbedingungen konstant gehalten wurden. In diesem Sinn müssen auch die später eingeführten Bezeichnungen "Hoch- und Niedertemperaturvariante" für verschiedene Schichten verstanden werden. In Wirklichkeit massgebend ist jedoch das Verhältnis von der Abscheidungstemperatur, T_D, zur maximal möglichen, $T_D(max)$, d.h. die Abhängigkeit der Abscheidungstemperatur von der Verdampfungstemperatur, T_V (s. Figur 8).

Die unter (a) bis (e) gemachten Untersuchungen führten zu interessanten Feststellungen und Tendenzen. Eine Zusammenstellung von Resultaten ist in Tabelle 4 wiedergegeben. In den Kolonnen findet man aufeinanderfolgend: mittlere Probendicke, Abscheidungstemperatur, die Gewichtszunahmen bei der Auswaage, an der atmosphärischen Luft, in wassergesättigter Luft und nach dem Trocknen über Molekularsieb (alle Werte prozentual zum Abscheidungsgewicht), sowie die Abscheidungsrate. Ein Strich bedeutet, dass die entsprechende Messung nicht gemacht werden konnte.

Aufgrund der Gewichtszunahme an der Laborluft konnten die Proben in zwei Gruppen aufgeteilt werden. Die Proben der einen vermehrten ihr Gewicht durch Adsorption von Molekeln aus der Luft zwischen 15 und 20 %. Es zeigte sich, dass diese Schichten ausschliesslich bei Substrattemperaturen bis zu etwa 130^oC abgeschieden worden waren.

Der zweiten Gruppe konnten Proben zugeteilt werden, die auf Substraten mit Temperaturen über etwa 150^oC abgeschieden wurden. Ihr Gewicht nahm unter denselben Bedingungen nur zwischen 2 und 8 % zu. Es können also auch so, wie bereits im Kapitel über die Struktur festgestellt wurde, eine Hochtemperatur- und eine Tieftemperaturabscheidung unterschieden werden, wobei kein kontinuierlicher Uebergang erkennbar ist, d.h. die Proben gehören entweder zur einen oder zur andern Gruppierung.

Probe	$\bar{d}$ [µ]	T_D [°C]	$\frac{\Delta G}{G}$ (Waage, 60 min) [%]	$\frac{\Delta G}{G}$ (Luft) [%]	$\frac{\Delta G}{G}$ (H_2O·Atmosphäre) [%]	$\frac{\Delta G}{G}$ (Molekularsieb) [%]	Abscheidungsrate $\frac{\Delta G}{G}$ [mg·h^{-1}]
Sap 17	1.3	89	14.1	14.1	-	1.4	1.2
Sap 10	16.0	100	5.0	11.2	-	3.6	0.58
Sap 12	12.2	104	17.0	21.9	-	-	0.33
T 7	29.1	131	19.7	15.2	191	3.3	17.2
T 10	11.1	131	15.0	10.8	614	7.3	6.9
T 12	54.0	132	19.7	14.8	192	4.5	33.5
T 13	46.3	131	30.8	23.0	540	7.0	49.4
P 22	16.3	156	1.5	6.4	-	0	3.78
T 21	5.9	170	2.1	5.3	120	1.6	0.99
T 23	5.0	178	1.9	4.2	191	1.1	1.46
T 22	3.1	181	2.0	7	639	0	0.51
T 20	0.35	169	16.7	44.4	1190	22.2	0.2

Tabelle 4: Wasser- und CO_2-Aufnahme von Proben mit unterschiedlichen Dicken und Abscheidungstemperaturen, bestimmt unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen.

Dieser Unterschied wird aber nicht in erster Linie durch die Abscheidungstemperatur hervorgerufen, sondern er ist vielmehr eine Folge der Wechselwirkung zwischen Verdampfungs- und Abscheidungstemperatur (s. Figur 8). Befinden wir uns mit der Abscheidungstemperatur in der Nähe der maximal möglichen bezüglich der Verdampfungstemperatur, dann erhalten wir Schichten, die wenig Wasser und CO_2 adsorbieren. Umgekehrt nehmen jene Proben viel Wasser und CO_2 auf, wo T_D beträchtlich unter $T_D(max)$ liegt. Dass die Schichten neben Wasser auch CO_2 adsorbieren, konnte aus den IR-Spektren entnommen werden (s.a. Tabelle 5).

Kein eindeutiges Verhalten im obigen Sinn konnte bezüglich der Adsorption im wassergesättigten Gefäss beobachtet werden. Die Gewichtszunahmen im wassergesättigten Gefäss bewegen sich i. a. zwischen $\simeq$150 und 600 %, wobei aber hier die Hochtemperatur-Variante nicht die kleineren Werte aufweist absolut gesehen. Dagegen ist die Tendenz, in der gleichen Zeit mehr Wasser aufzunehmen, kleiner, wie die Werte in Tabelle 4 verdeutlichen (Ausnahme Probe Sap 10: Auswaage nach 40 min, Waageraum nicht "klimatisiert" gemäss (a)).

Erstaunlich hingegen bleibt die Tatsache, dass die Schichten ein Mehrfaches ihres Gewichtes an Wasser aufnehmen und es zum Teil vollständig wieder abgeben können. Es konnte beobachtet werden, dass sich die Oberfläche der Schichten in einigen Fällen ganz mit einem Wassertropfen bedeckte oder dass sich der Phosphor gar vom Substrat löste und im Wasser schwamm, wobei die Schichten, sofern das Wasser innerhalb eines Tages wieder desorbiert wurde, unverändert erschienen. Einen Ausnahmefall stellt die Probe T 20 dar, doch scheint hier die Schicht irreversibel oxidativ verändert, möglicherweise unter Umwandlung von P in $HPO_3 \cdot (H_2O)_n$.

Wie Tabelle 4 zeigt, ergibt sich die nämliche Unterscheidung auch bezüglich der Wasserdesorption. Nach erfolgter Adsorption kann das Wasser bei der Niedertemperatur-Variante bis auf durchschnittlich 4 bis 7 %,bei der Hochtemperatur-Variante bis auf 0 bis 2 % wieder desorbiert werden. Beim Vergleich der Mess- und Versuchsresultate zeigten sich einige weitere Regelmässigkeiten, die direkt oder indirekt mit der Wasseradsorption in Verbindung gebracht werden können.

So wurde festgestellt, dass Proben, die an der atmosphärischen Luft mehr Wasser aufnahmen, die also weiter von $T_D(max)$ entfernt abgeschieden worden waren, im IR-Spektrum eine stärkere CO_2-Bande aufwiesen.

Zwar ist die Abhängigkeit nicht streng eingehalten, aber der Trend ist klar erkennbar. In Tabelle 5 ist die Intensität der asymmetrischen CO_2-Streckschwingung, bezogen auf 1 µ Schichtdicke neben der prozentualen Gewichtszunahme auf der Waage enthalten. Zusätzliche sind Abscheidungstemperatur, durchschnittliche Schichtdicke und Abscheidungsrate aufgeführt.

Zwei weitere auftretende Effekte beziehen sich auf die Abscheidungsrate. Ist die Verdampfungsrate ähnlich und sind die übrigen Entladungsbedingungen gleich, so nimmt die Ablagerungsgeschwindigkeit zu mit abnehmender Substrattemperatur, wie aus Tabelle 6 hervorgeht, wo man aufeinanderfolgend die Abscheidungstemperatur, die Abscheidungsrate und die Verdampfungsrate findet.

Erhöht man die Verdampfungsrate und lässt die übrigen Versuchsbedingungen, insbesondere die Abscheidungstemperatur, unverändert, so fördert man dadurch die Abscheidungsgeschwindigkeit, was die Beispiele in Tabelle 7 belegen, wo sich Verdampfungsrate, $\frac{\Delta G_V}{\tau_V}$, und Abscheidungsrate, $\frac{\Delta G_D}{\tau_D}$, gegenüberstehen, einmal für Proben, die bei etwa 131°C, das andere Mal für Proben, die bei etwa 178°C abgelagert wurden, also wieder die beiden Varianten verkörpern. Wie bereits erwähnt, hängt aber die Art der entstehenden Schicht nur vom Verhältnis der Verdampfungs- zur Abscheidungstemperatur ab, d.h. davon, wie weit T_D bei der Abscheidung unter $T_D(max)$ liegt.

Liegt somit die Abscheidungstemperatur ziemlich unterhalb $T_D(max)$, so sind die abgeschiedenen Proben erheblich oxidationsempfindlicher als im Fall, wo T_D gegen $T_D(max)$ geht. Das aus der Luft adsorbierte Wasser reagiert an der Oberfläche mit dem Phosphor und es bilden sich Schichten von $HPO_3 \cdot (H_2O)_n$.

Die geringere Stabilität kann auch daraus ersehen werden, dass diese Schichten, wenn man sie über Wochen bis Monate an der Laborluft aufbewahrt, dazu neigen, sich teilweise, in Extremfällen sogar ganz, aufzulösen.

Probe	CO_2- Absorptionskoeffizient $\alpha \cdot 10^{-3}$ [cm^{-1}]	$\frac{\Delta G}{G}$ (Waage 40 min) [%]	T_D [°C]	$\bar{d}$ [µ]	Abscheidungsrate $\frac{\Delta G_D}{\tau_D}$ [$mg \cdot h^{-1}$]
Sap 4	1.70	2.1	178	6.9	1.45
Sap 6	2.46	2.5	142	17.0	4.37
Sap 7	1.52	0.8	142	9.0	3.70
Sap 14	6.48	17.8	120	4.8	6.15
Sap 15	14.0	27.7	113	0.67	0.60
Sap 16	7.55	9.6	113	1.4	0.27
Sap 17	7.83	14.1	89	1.3	0.59

Tabelle 5: CO_2- und Wasseraufnahme in plasmadeponierten Phosphorschichten in Abhängigkeit der Abscheidungstemperatur.

Probe	T_D [°C]	Verdampfungsrate $\frac{\Delta G_V}{\tau_V}$ [mg·h^{-1}]	Abscheidungsrate $\frac{\Delta G_D}{\tau_D}$ [mg·h^{-1}]	$\frac{\Delta G}{G}$(Waage,60min) [%]
T 23	178	487	1.46	1.9
P 19	145	479	10.6	19.7
T 12	131	499	33.5	19.7

Tabelle 6: Zusammenhang zwischen Abscheidungstemperatur, T_D, und Abscheidungsrate, $\frac{\Delta G_D}{\tau_D}$, bei ähnlicher Verdampfungsrate, $\frac{\Delta G_V}{\tau_V}$.

Probe	T_D [°C]	Verdampfungsrate $\frac{\Delta G_V}{\tau_V}$ [mg·h^{-1}]	Abscheidungsrate $\frac{\Delta G_D}{\tau_D}$ [mg·h^{-1}]	$\frac{\Delta G}{G}$(Waage,60min) [%]
T 15	131	1146	108	20.0
T 16	131	709	80	24.2
T 17	131	666	72	33.1
P 18	131	536	29	27.6
T 23	178	487	1.46	3.7
T 22	181	352	0.51	2.0
Au 8	178	342	0.29	?
P 24	179	300	0.22	2,2

Tabelle 7: Zusammenhang zwischen Verdampfungsrate, $\frac{\Delta G_V}{\tau_V}$, und Abscheidungsrate, $\frac{\Delta G_D}{\tau_D}$, bei vergleichbarer Substrattemperatur.

Der Grund für die verminderte Stabilität kann nun darin gesehen werden, dass die Schichten einen grösseren Ueberschuss an Wasserstoffatomen an- und eingelagert haben, zum Teil in Form von $P_{2x}H_x$ (Gmelin 1959). Dafür spricht auch der gelb-orange Farbton. Es war deshalb interessant, die Proben auf ihren Wasserstoffgehalt und damit zusammenhängende Eigenschaften hin zu untersuchen, worüber im folgenden Abschnitt berichtet wird.

2.4. Wasserstoffgehalt

Kenntnisse über den Wasserstoffgehalt in Proben von amorphem Phosphor, der im Plasma transportiert worden ist, intressieren aus verschiedenen Gründen. Wie in Abschnitt 2.3. erwähnt, stehen damit chemische Eigenschaften im Zusammenhang, wie Wasseradsorption, Stabilität gegen Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit und die Veränderungen der Proben beim Tempern im Vakuum. Solche Aspekte hängen aber ihrerseits zusammen mit strukturellen Gegebenheiten. Diese bestimmen wiederum weitgehend physikalische Eigenschaften, so dass man erwarten kann, dass sich auf diesem Wege auch zusätzliche Informationen darüber gewinnen lassen. Ein spezielles Interesse am Wasserstoffgehalt von plasmatransportiertem Phosphor besteht ferner hinsichtlich der gegenwärtigen Diskussion dieses Problems beim amorphen Silizium, das in einer Entladung abgelagert wurde (Spear & LeComber 1977, Brodsky, Cardona & Cuomo 1977).

In diesem Abschnitt sollen Resultate vorgestellt werden, wie sie aus bisherigen Messungen erhalten wurden, zusammen mit einigen möglichen Deutungen. Es ist dabei zu bemerken, dass es zu einer endgültigen Lösung dieses Problemkreises in manchen Teilen zusätzlicher Experimente bedarf und dass deshalb im jetzigen Stadium kaum mehr als qualitative Aussagen gemacht werden können.

Als Untersuchungsmethoden kamen zur Anwendung Elementaranalysen, Infrarot-, massenspektrometrische und thermogravimetrische Messungen. Die spezielle Schwierigkeit der Wasserstoffbestimmung bestand darin, quantitativ vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Wohl lieferte die Elementaranalyse solche, doch war sie, wie schon beim Abschnitt über die Verunreinigungen im Phosphor erläutert, auch hier aus zeitlichen Gründen bei Versuchsreihen nicht anwendbar.

Es wurde deshalb versucht, eine elementar analysierte Probe als Standard zu verwenden und zu weiteren Resultaten über die quantitative IR-Absorption der P-H-Streckschwingung mittels analoger Messungen zu gelangen. Dabei ergaben sich aber folgende Probleme: Während man für die IR-Spektren durchstrahlbare Schichten auf Saphirplättchen benötigte, was abgelagertem Material bis zirka 15 mg entsprach, war diese Menge zu gering für eine verlässliche Elementaranalyse. Es wurde deshalb auf einem "Kühlfinger" genügend Material abgelagert, um eine Elementaranalyse durchführen zu können. Von diesem Material wurden dünne Plättchen ausgewählt und mit ihnen, zwischen KBr-Scheiben, ein IR-Spektrum aufgenommen. Leider zeigte es sich, dass so, aus weiter unten diskutierten Gründen und wegen der unterschiedlichen Probenformen die Bestimmungen nicht quantitativ vergleichbar waren. Dazu gesellten sich bei Proben, die unter verschiedenen Bedingungen abgelagert worden waren, weitere Erscheinungen bei der Spektrenaufnahme, die eine quantitative Wasserstoffbestimmung erschwerten, wie das Auftreten von Interferenzen und die Beeinflussung der Bande durch andere, die vom adsorbierten CO_2 und vom Wasser herrührten, so dass ich mich auf qualitative Vergleiche beschränke. Trotzdem waren einige interessante Feststellungen möglich.

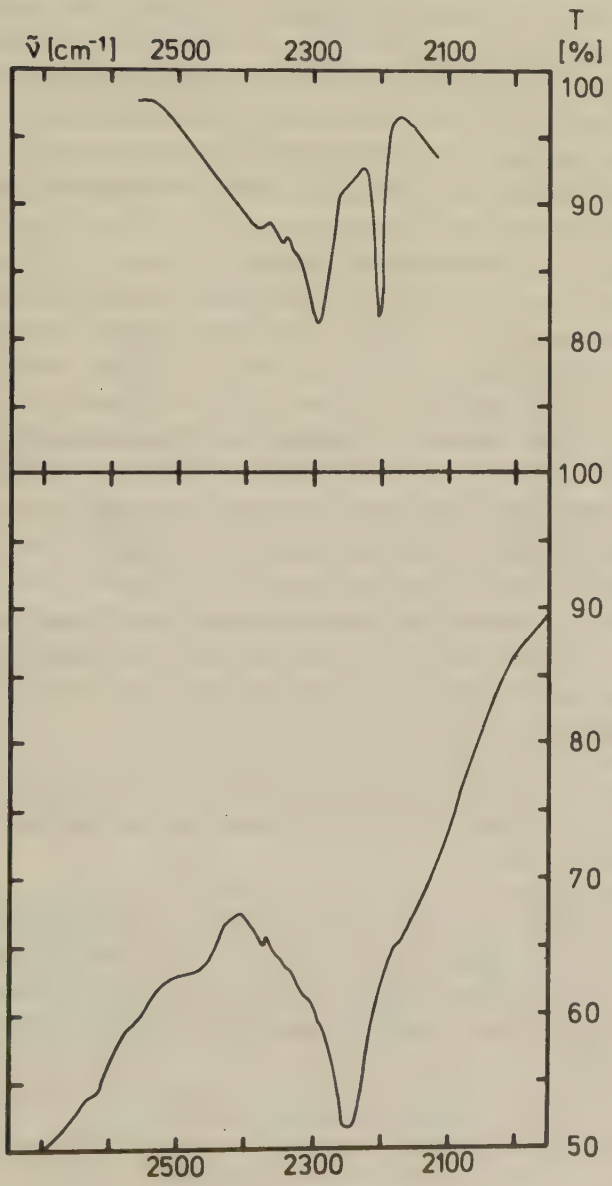
Alle betrachteten Proben waren, abgesehen von Abscheidungstemperatur und -ort, unter den gleichen Bedingungen bei einem Druck von ungefähr 1 Torr transportiert worden. Eine Ausnahme stellt der analysierte Phosphor dar, der im engeren Rohr (s. Teil A, 2.1. und 2.2.) abgeschieden wurde.

Für die quantitativen IR-Messungen wurden die Absorptionen zwischen 2200 und 2310 cm^{-1} berücksichtigt, da in diesem Bereich die Gruppenfrequenz der P-H-Streckschwingungen liegt (Nakamoto 1963). Proben, die bei Temperaturen $\leq$ 130°C abgelagert wurden, zeigten nur eine breite Absorptionsbande bei $\simeq$ 2260 cm^{-1}. Dieses Signal verschob sich nach $\simeq$ 1630 cm^{-1}, wenn man anstelle von Wasserstoff Deuterium als Transportmittel einsetzte. Diese Verschiebung steht im Einklang mit dem theoretisch erwarteten Isotopenshift. Es kann deshalb als gesichert angesehen werden, dass dieses auftretende Signal durch die P-H-Streckschwingungen verursacht wird.

Betrachtet man die Spektren von Phosphorschichten, die bei Temperaturen über $\simeq 140^{o}C$ abgeschieden wurden, so nimmt die Bande bei 2260 cm^{-1} stark ab und verschwindet schliesslich ganz, wenn man sich mit zunehmender T_D der maximalen Abscheidungstemperatur, $T_D(max)$, nähert. Dafür treten zwei neue schmalere Banden bei $\simeq$ 2310 und $\simeq$ 2210 cm^{-1} auf (s. Figur 23), die also genau symmetrisch zur ursprünglichen, verschwundenen liegen. Wie schon früher angedeutet, kann diese Erscheinung damit zusammenhängen, dass mit zunehmender Abscheidungstemperatur die Ordnung im Gitter zunimmt und weniger Wasserstoff eingebaut wird. Für diese Annahme spricht jedenfalls das mehr oder weniger kontinuierliche Verschwinden bzw. Erscheinen der betreffenden Banden. Mangels entsprechender Angaben und Daten in der Literatur konnte bislang keine Bestätigung hierfür gefunden werden. Es kann aber folgende Deutung vorgeschlagen werden: Bei niedrigen Abscheidungstemperaturen wurde bei den herrschenden Verdampfungsbedingungen viel Wasserstoff ins Gitter eingelagert, der in Form von PH_x-Gruppierungen das breite Signal bei 2260 cm^{-1} bewirkt. In Analogie zu den Befunden im amorphen Silizium (Cardona et al. 1977) dürfte x in den meisten Fällen gleich zwei sein. Geht man zu höheren Abscheidungstemperaturen, nimmt der Wasserstoffgehalt ab und tritt vor allem als P-H-Verbindung in Erscheinung mit einem zusätzlichen schärferen Signal. Weitere Versuche müssen hier aber Klärung schaffen.

Als nächstes wird nun auf die Ergebnisse der Messungen und dabei gemachte Beobachtungen näher eingegangen. Einen typischen Wert für den Wasserstoffgehalt in den Proben, die einer Elementaranalyse unterworfen wurden, findet man in Tabelle 2. Zusammen mit dem Wasserstoff wurde der Kohlenstoffgehalt bestimmt. Auch hierfür ist in Tabelle 2 ein Durchschnittswert angegeben. Mit Ausnahme der Referenzsubstanz H_2T 5 wurden die in den Tabellen 8 bis 10 aufgeführten Proben unter folgenden allgemeinen Bedingungen abgeschieden: Rohrdurchmesser: 10 cm, $p \simeq 0.55$ Torr, $i \simeq 1.7$ A, $T_V \simeq 230^{o}C$. H_2T 5 wurde aus einem Transport im engeren Rohr (Ø = 5 cm) bei 0.95 Torr, $i \simeq 1.3$ A und $T_V \simeq 340^{o}C$ erhalten.

Figur 23.1.: Infrarotspektrum der P-H-Streckschwingungen für eine Probe, abgeschieden bei 178 °C Substrattemperatur.



Figur 23.2.: IR-Spektrum der P-H-Streckschwingungen für eine Probe, abgeschieden bei 100 °C Sub-

In Tabelle 8 sieht man eine Zusammenstellung von IR-Messergebnissen, die eine Abhängigkeit des Wasserstoffgehalts von der Abscheidungstemperatur aufzeigen soll. In der letzten Spalte ist zusätzlich die durchschnittliche Schichtdicke eingetragen. Als Referenz und Berechnungsgrundlage wurde, wie schon beschrieben, Substanz gewählt, die bei 198°C und 0.95 Torr auf einem Kühlfinger abgelagert und anschliessend ohne besondere Vorsichtsmassnahmen abgekratzt worden war. Wie aus Zeile 6 in Tabelle 8 ersichtlich, ergab die Elementaranalyse des transportierten Materials einen gewichtsmässigen Wasserstoffgehalt von 0.26 %, was einem Anteil von 8.1 At.-% entspricht. Nimmt man diesen Wert, wie es ursprünglich beabsichtigt war, als Ausgangsgrösse für die Berechnung des Wasserstoffgehalts in den abgeschiedenen Schichten, von denen ein IR-Spektrum aufgenommen wurde, so erhält man zum Teil bis gegen 100 At.-% gebundenen Wasserstoff. Dies ist praktisch unmöglich. Vielmehr ist bekannt, dass der Gehalt in Proben, die viel Wasserstoff enthalten, etwa 30 % beträgt. Die Ursache für diese Diskrepanz liegt möglicherweise darin, dass die Elementaranalyse an Stücken gemacht wurde, welche ohne besondere Vorsichtsmassnahmen gehandhabt worden waren und die somit auch Wasser adsorbiert hatten. Der Betrag ist nicht unbedeutend, da die Gesamtoberfläche durch die Kleinheit der Teilchen ziemlich vergrössert wurde. In der Elementaranalyse wird aber atomar an den Phosphor und ans Wasser gebundener Wasserstoff erfasst. Unter Berücksichtigung dieser Umstände ergibt eine vorsichtige Abschätzung einen tatsächlichen Wasserstoffgehalt von 2 - 3 % für Proben, die in der Nähe von $T_D(max)$ abgeschieden wurden. Im übrigen musste aber aus obigen Gründen auf eine exakte quantitative Wasserstoffbestimmung verzichtet werden.

Vergleicht man die Absorptionskoeffizienten der Proben in Tabelle 8, so fällt trotzdem der grosse Unterschied zwischen Referenz und den auf Saphir abgeschiedenen Schichten auf.

Eine Erklärung hierfür ist folgende: Das Material der Referenzprobe H_2T 5 wurde im engeren Rohr abgeschieden. Wegen der relativ grösseren Rekombinationsoberfläche ist dort der Wasserstoff-Dissoziationsgrad wesentlich kleiner. Eine so abgeschiedene Probe wird demzufolge einen geringeren Wasserstoff-

Probe	Abscheidungs-temperatur T_D [°C]	Absorptionsko-effizient $\alpha' \cdot 10^{-5} [g^{-1} \cdot cm^2]$	Schichtdicke $\bar{d}$ [μ]
Sap 3	178	4.2	9.7
Sap 4	178	4.9	6.9
Sap 5	154	5.7	7.9
Sap 9	100	11.0	13.1
Referenz H T 5 H-Gehalt: 0.26%(8.1 At.%)	198	0.9	(48)

Tabelle 8: Abhängigkeit des Wasserstoffgehaltes (in Einheiten des Absorptionskoeffizienten α') von der Abscheidungstemperatur in Phosphorschichten, abgelagert in der aktiven Entladung.

Probe	Verdampfungskoeffizient, gemessen bei der Temperatur von	
	300 °C	400 °C
Abgelagert bei $T_D \gtrsim 150$ °C	1.5×10^{-8}	1.9×10^{-8}
Abgelagert bei $T_D \lesssim 10$ °C	4×10^{-8}	6.4×10^{-8}

Tabelle 11: Verdampfungskoeffizient des plasmadeponierten Phosphors nach 1 - 2stündigem Tempern bei $T \lesssim 400$ °C.

gehalt aufweisen, als eine unter vergleichbaren Bedingungen im weiteren Rohr hergestellte.

Dennoch geht aus der Aufstellung klar hervor, dass der Wasserstoffgehalt mit abnehmender Abscheidungstemperatur zunimmt. Dies deckt sich mit den Beobachtungen einer wachsenden Tendenz, Wasser aufzunehmen, mit dem Uebergang von durchsichtigen, orange-roten Schichten zu undurchsichtigen, "feuchten", gelben bis gelb-orangen und mit einem Abnehmen der Stabilität.

Die verstärkte Tendenz, Wasser aufzunehmen, geht aus der grösseren Gewichtszunahme der beschichteten Plättchen, die bei T_D bedeutend kleiner $T_D(max)$ erhalten wurden, und aus der starken Zunahme der Absorptionsintensität der HO-H-Banden (Maximum in der Region $\approx$2850 bis 2900 cm^{-1}) hervor.

Die Farbänderung ist erklärbar durch ein vermehrtes Auftreten der Verbindung $P_{2x}H_x$ (Gmelin 1959), was auch den Wasserstoff erhöht.

Der Unterschied in der Oxidationsempfindlichkeit äussert sich darin, dass Proben, die in der Nähe von $T_D(max)$ abgeschieden wurden, problemlos und ohne sichtbare oder spektrale Veränderungen über mehrere Monate bis Jahre an der atmosphärischen Luft aufbewahrt werden können, während die instabilen sich recht schnell und im Extremfall ganz auflösen.

Ein weiterer Trend im Wasserstoffgehalt verschiedener Proben wird in Tabelle 9 aufgezeigt. Es wurden sich hier Schichten gegenübergestellt, die bei etwa derselben Temperatur, aber an verschiedenen Orten in der Entladung abgeschieden worden waren, nämlich einmal möglichst im Zentrum der aktiven Entladung, einmal hart am Elektrodenrand, aber zwischen den Elektroden und einmal im "Afterglow".

Hier zeigen die Messungen eine Abnahme des Wasserstoffgehaltes, wenn man aus der aktiven Entladung hinausfährt. Bei den im "Afterglow" hergestellten Schichten konnte auch bei grösster Verstärkung am IR-Spektrometer keinerlei Absorption zwischen 2100 und 2300 cm^{-1} mehr festgestellt werden, selbst bei Abscheidungstemperaturen bis hinab zu $\simeq 85^{o}C$. Interessanterweise zeigen aber diese Proben trotzdem im Infrarot eine ausgeprägte O-H-Absorptionsbande bei

Probe	Abscheidungs-temperatur T_D [°C]	Absorptionsko-effizient $\alpha' \cdot 10^{-5}$ [$g^{-1} \cdot cm^2$]	Wasseradsorp-tion $\frac{\Delta G}{G}$ (Luft) [%]	Schichtdicke $\bar{d}$ [µ]	Abscheidungsort	Abscheidungs-rate $\frac{\Delta G_D}{\tau_D}$ [$mg \cdot h^{-1}$]
Sap 9	100	11.0	?	13.1	aktive Entladung	9.7
Sap 12	104	5.7	15.9	12.2	Elektrodenrand	19.8
Sap 14	119	4.6	14.0	4.8		6.2
Sap 16	113	nicht bestimmbar	19.4	0.7	"Afterglow"	0.27
Sap 17	89	nicht bestimmbar	12.7	1.3		0.59

Tabelle 9: Abhängigkeit des Wasserstoffgehaltes vom Abscheidungsort bezüglich der Entladung (Einheiten wie in Tab. 8).

$\sim$ 2850 cm^{-1}, die möglicherweise ein sehr unbedeutendes P-H-Signal überdecken könnte. Wie aus Tabelle 9 ersichtlich ist, nahmen sie beim Liegenlassen an der Luft Wasser und CO_2 auf im Rahmen, wie es üblich war für Plättchen, die bei tieferer Temperatur abgeschieden worden waren. Das spricht dafür, dass sie auch eine jener Proben vergleichbare Struktur aufweisen. Für eine eingehende Interpretation dieser Erscheinung sind hier ebenfalls noch Experimente erforderlich.

Um weitere Informationen über die Menge und die Bindungsart des Wasserstoffs im Phosphorgitter zu erhalten, wurden drei Proben, die bei 198°C bzw. 178°C abgeschieden worden waren, unter verschiedenen Bedingungen getempert, worauf anschliessend jeweils ein IR-Spektrum aufgenommen und im Falle der Referenzsubstanz eine Elementaranalyse gemacht wurde. Die Bedingungen und Resultate sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Für die Bezugssubstanz findet man sowohl die Werte aus der Analyse, als auch die aus den Spektren berechneten. Die Angabe erfolgte in Prozenten bezogen auf den ursprünglich gefundenen Wasserstoffgehalt. Obwohl die Temperbedingungen unterschiedlich waren, zeigt ein Vergleich eine befriedigende Uebereinstimmung bei den einzelnen Proben und auch bei den beiden Bestimmungsarten. Bei der Probe Sap 3 muss berücksichtigt werden, dass sie für das Spektrum nach dem Tempern in Stückchen zwischen KBr-Fenstern (wie Referenz) präpariert werden musste, da sie sich vom Substrat gelöst hatte. Trotz diesen Unsicherheitsfaktoren geht aus der Aufstellung eindeutig hervor, dass der Wasserstoffgehalt durch das Ausheizen, selbst in Proben, die relativ wenig Wasserstoff enthalten, drastisch gesenkt werden kann, vor allem wenn man über Temperaturen $\geqslant$ 300°C hinausgeht. In Uebereinstimmung mit massenspektrometrischen Resultaten ist die nachfolgend beschriebene Untersuchung deshalb als interessante Ergänzung zu werten. Substanz, die auf die von aussen gekühlte Rohrwand ($T_D \leqslant 10°C$) schnell abgeschieden worden war ($\simeq$ 5000 Å·sec^{-1}), zeigte auf der Substratseite den bereits beschriebenen "gelben" Phosphor, während die Wachstumsseite dunkel metallisch glänzte (Vepřek 1977). 1 mm starke Stücke davon wurden vor und nach dem Ausheizen im Vakuum bei $\simeq$ 300°C während $\simeq$ 2 h fotografiert. Die Wachstumsfläche blieb beim Tempern praktisch unverändert. Dagegen wurde die substratseitige Fläche

Probe	Abscheidungstemperatur, T_D [°C]	Temperbedingungen	H-Gehalt[At.-%] bzw. H-Absorptionskoeffizient $\alpha' \cdot 10^{-5}[g^{-1}cm^2]$		Abnahme von H (in % bez.unget.)
Referenz H_2T 5 (Elementaranalyse)	198	ungetempert	8.06	H[At.-%]	
		1.) 5 h, 250 °C, p≃1 Torr	4.95		38.6
		1.) 2.) 3 h, 300 °C, p≃ "	2.49		69.1
		1.) 2.) 3.) 2 h, 350 °C, p≃ "	1.25		84.5
Referenz H_2T 5 (IR-Spektren)	198	ungetempert	0.9		
		1.) 2 h, 248 °C, p<10^{-5} Torr	0.7		28.9
		1.) 2.) 1½ h, 310 °C, p< "	0.2		83.0
Sap 4	198	ungetempert	4.9		
		1.) 2 h, 248 °C, p<10^{-5} Torr	3.6		26.4
		1.) 2.) 1½ h, 310 °C, p< "	1.4		71.8
Sap 3	178	ungetempert	4.2		
		1.) 2½ h, 260 °C, p<10^{-5} Torr	1.1		75.0

Tabelle 10: Veränderung des Wasserstoffgehaltes beim Tempern (Einheiten wie in Tab. 8).

durch ein verdampfendes Teilchen stark aufgebrochen, wie in den Figuren 24.1 und 24.2 zu sehen ist. Es drängt sich deshalb die Vermutung auf, dass in dieser abgeschreckten Probe die dem Plasma zugewandten Schichten wenig Wasserstoff enthalten, währenddem die substratseitigen Lagen einen höheren Wasserstoffgehalt aufweisen, der beim Ausheizen zum Teil in Form flüchtiger Hydride entweicht, was wiederum mit den geschilderten Beobachtungen an dünnen Schichten übereinstimmt.

2.5. Massenspektrometrische Messungen

Um einige Kenntnisse über die verdampfenden Teilchen zu erhalten und um so zu weiteren Einsichten in die Eigenschaften und Verhaltensweisen von plasmatransportiertem amorphem Phosphor zu gelangen, wurden massenspektrometrische Messungen während dem Ausheizen im Vakuum durchgeführt. In den Figuren 25 sind als Beispiel die Teilchenarten gezeigt, die während dem Heizen entdeckt wurden. Figur 25.1 rührt von einer Phosphorprobe her, die bei $T_D \simeq 150^oC$ abgelagert wurde, wobei $T_D \simeq T_D(max)$, Figur 25.2 von einer Probe, die durch schnelles Abscheiden bei $T_D \leq 10^oC$ erhalten wurde.

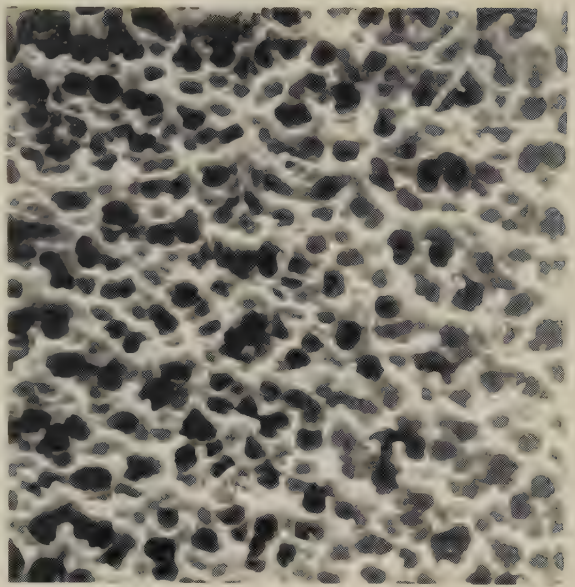
Die massenspektrometrischen Messungen wurden freundlicherweise von H. Rabeneck (Universität Münster) mit einem Gerät CH 5-Varian durchgeführt. Mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 8 $^o \cdot min^{-1}$ wurden die Proben in einem offenen Quarztiegel geheizt. Beide waren vor der Messung für einige Monate der Luft ausgesetzt gewesen.

Das Desorptionsmuster der Substanz, die bei $T_D \simeq 150^oC$ abgelagert wurde, ist recht einfach (Figur 25.1). Die Desorption von Wasser beginnt unterhalb 100^oC, und die totale Menge, die verdampft, ist recht klein. Beim Ausheizen bilden sich an Phosphorhydriden nur Phosphinionen, PH_3^+ und Fragmente hiervon. Die Desorption ist bereits unterhalb 300^oC beendet. Währenddem die Zahl der PH_3^+ abnimmt, erscheinen molekulare Wasserstoffionen, deren Maximum leicht oberhalb 300^oC registriert wird. Bei dieser Temperatur setzt auch die thermische Verdampfung von Phosphor ein und zwar in Form von P_4-Teilchen. Dies weist auf den recht üblichen Mechanismus der thermalen Verdampfung von Phosphor hin.

Figur 24.1. und 24.2. : Mikrophotographien (REM) der Phosphor-Oberflächen nach Ausheizen im Vakuum bei etwa 300 °C während 2 h.

Figur 24.1. : Wachstumsfläche, die nach der Abscheidung einen kleinen Wasserstoffgehalt zeigte. ($T_D \leq 10$ °C)

83 µ

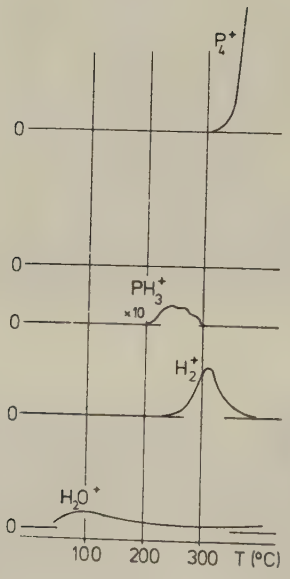


Figur 24.2. : Substratseitige Fläche einer Probe, die bei tiefer Temperatur abgeschieden wurde und einen grossen Wasserstoffgehalt nach der Abscheidung hatte.

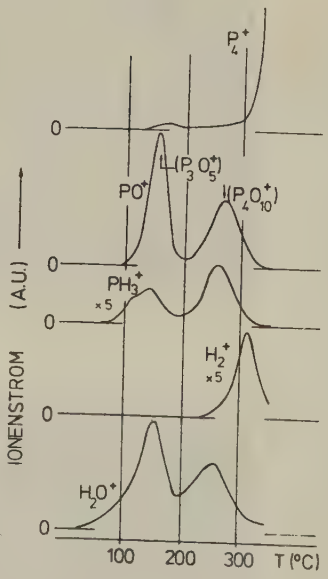
83 µ

Figur 25.1.: Massenspektrum von frei verdampfendem amorphem Phosphor für eine Probe, abgeschieden in der Nähe von T_D (max).

Figur 25.1.



Figur 25.2.



Figur 25.2.: Massenspektrum von frei verdampfendem amorphem Phosphor, abgeschieden bei $T_D \lesssim 10\ ^{o}C$.

Wie aus Figur 25.2 hervorgeht, ist im Gegensatz dazu das Verdampfungsmuster der "gequenchten" Probe um einiges vielfältiger. Als erstes fällt auf, dass während des Aufheizens für H_2O^+, PH_3^+ und PO^+ je zwei Maxima zu finden sind. Das gleiche Verhalten zeigen auch ihre Fragmentionen, sowie die Teilchen P_2H_x mit x = 1,2,3 und 4; diese sind aber in Figur 25.2 nicht wiedergegeben.

Je ein Maximum dagegen ist zu sehen für die Ionen $P_3O_5^+$ und $P_4O_{10}^+$ und ihre Fragmente. Die ersteren beiden erscheinen zudem bei der gleichen Temperatur wie die erste und zweite Spitze des PO^+-Teilchens, was in Figur 25.2 durch Pfeile angedeutet ist. Die H_2^+-Ionen verhalten sich bezüglich der Temperaturabhängigkeit gleich, wie die des bei hoher Temperatur abgelagerten Produkts.

Weiter kann man feststellen, dass die Gesamtmenge an desorbiertem Wasser und Phosphorhydriden um vieles grösser ist als im vorangegangenen Fall. Einige P_4^+ erscheinen bereits bei $T \simeq 150^oC$ und ihr Ausmass scheint demjenigen von den Ionen PO^+ und PH_3^+ zu folgen.

Aus den in den Figuren 25.1 und 25.2 wiedergegebenen Resultaten können verschiedene Schlüsse gezogen werden. Der bei niederer Substrattemperatur erhaltene, in der Wasserstoffentladung transportierte Phosphor enthält eine grössere Menge Wasserstoff und entfaltet eine beachtliche Reaktivität gegenüber Luftfeuchtigkeit, wie sie typisch ist für den üblichen roten amorphen Phosphor (s. z.B. Gmelin 1959). Obwohl bisher nicht versucht wurde, die Oxidation und die thermische Desorption und Verdampfung dieser Proben in ihren Einzelheiten zu studieren, sind die in Figur 25.2 dargestellten Ergebnisse vom Standpunkt der Literaturdaten (Gmelin 1959) aus gut zu verstehen.

Phosphorproben, die bei Temperaturen $\simeq T_D(max)$ (hier $T_D \simeq 150^oC$) abgeschieden wurden, widerstehen in viel stärkerem Ausmass einer Oxidation. Das betreffende Beispiel, dessen Desorptionsverhalten in Figur 25.1 zu sehen ist, war nach der Ablagerung während einigen Monaten der Laborluft ausgesetzt. Trotzdem konnten beim thermischen Ausheizen keine desorbierenden Phosphoroxide entdeckt werden. Vom vorhandenen Wasserstoff verlässt nur ein kleiner Teil die Probe als PH_3. Die weitaus grössere Menge verflüchtigt

sich in Form von Wasser und molekularem Wasserstoff. Die Verschiebung in der Position der Maxima von den PH_3^+- und H_2^+-Signalen wird möglicherweise durch sich beeinflussende Reaktionen bei der Bildung von PH_3- und P_4-Molekeln an der Oberfläche bewirkt. Die bisherigen Messungen lassen aber keinen endgültigen Schluss zu.

Wie in Abschnitt 2.4. festgehalten, verschwindet die IR-Absorptionsbande, die von der P-H-Streckschwingung herrührt, auch nach 1 1/2-stündigem Ausheizen im Vakuum bei Temperaturen von 310°C und mehr nicht ganz. Massenspektrometrische Messungen konnten aber bei höheren Temperaturen als den in Figur 25 angegebenen sinnvoll nicht durchgeführt werden wegen der starken Verdampfung von Phosphor. So muss vorderhand die Frage offen bleiben, in welchem Bindungszustand der Wasserstoff im Phosphor vorliegt. Die massenspektrometrischen Resultate weisen aber auch darauf hin, dass nur ein Teil davon chemisch gebunden ist in Form von P∞=P-H und P∞-P$\langle^{H}_{H}$ Gruppierungen. Der andere dürfte als HPO_x vorliegen. Fast überwiegend PH- und PH_2-Verbindungen findet man in Proben, wo die Abscheidungstemperatur, T_D, in der Nähe der maximalen, $T_D(max)$, gelegen hat. Ist dagegen T_D um einiges kleiner als $T_D(max)$, dann bildet sich zusätzlich viel HPO_x.

2.6. Thermogravimetrische Messungen

Es ist bekannt, dass die verschiedenen allotropen Modifikationen des festen Phosphors sehr unterschiedliche Verdampfungskoeffizienten haben (Somorjai & Lester 1967). Weisser Phosphor, dessen Gitter aus tetraedrischen P_4-Molekeln aufgebaut ist, zeigt einen Verdampfungskoeffizienten von ≈ 1. Die Verdampfung von rotem Phosphor, bei der sich neben Phosphoroxiden und -hydriden über 300°C vorwiegend P_4 verflüchtigt, erfordert ziemlich komplizierte Umgruppierungen der Oberflächenatome. Als Folge davon wurden hierfür Verdampfungskoeffizienten bis hinab zu 10^{-6} gefunden (Somorjai & Lester 1967). In Analogie zu Resultaten bei dem Phosphor verwandten Elementen kann ein umso kleinerer Verdampfungskoeffizient erwartet werden, je besser die Nahordnung im Gitter, je grösser die Reinheit und im besonderen je geringer der Wasserstoffgehalt ist. In der Tat wurde gefunden, dass der Verdampfungskoeffizient von amorphem Phosphor, der in einer Wasserstoffentladung transportiert und anschliessend bei $T \simeq 300$°C während wenigen Stunden getempert worden war, $< 10^{-7}$ ist (Vepřek 1977). Tabelle 11 fasst die

Ergebnisse von thermogravimetrischen Messungen zusammen (Veprek 1977 und unveröffentlicht), die mit Proben erhalten wurden, welche aus denselben Transportversuchen stammten wie diejenigen, die in den massenspektrometrischen Untersuchungen eingesetzt worden waren (vgl. Figuren 25.1 und 25.2). Man stellt fest, dass der Wert des Verdampfungskoeffizienten von der Substanz, die bei tiefer Temperatur ($\lesssim 10^{o}C$) abgelagert wurde, um einen Faktor von etwa drei grösser ist als derjenige von Phosphor, der bei $T_D \simeq 150^{o}C$ hergestellt wurde. Wenn man mit den Figuren 24 vergleicht, kann vermutet werden, dass diese Erscheinung zum grossen Teil auf die poröse Struktur der Oberfläche der abgeschreckten Probe zurückzuführen ist.

2.7. Elektronische Eigenschaften des plasmatransportierten amorphen Phosphors

2.7.1. Einleitung und Experimente

Im Zusammenhang mit der stürmischen Entwicklung auf dem Gebiet der Halbleitertechnik in den letzten Jahren haben die amorphen Halbleiter, die durch Zersetzung von flüchtigen Ausgangsstoffen in einer Glimmentladung erhalten wurden, eine besondere Bedeutung erlangt. Speziell haben auch a-Silizium und a-Germanium, die auf diese Art abgelagert worden waren, vielversprechende elektronische Eigenschaften und die Möglichkeit zu substitutionellen Dotierungen offenbart (Spear & LeComber 1975, 1976). Es war deshalb naheliegend, auch den in der Wasserstoffentladung transportierten Phosphor, der ebenfalls zu den amorphen Halbleitern gehört, auf die elektrische und die Photoleitfähigkeit hin zu untersuchen, um Aussagen über die elektronischen Zustände machen zu können.

Die im folgenden beschriebenen Messungen und Auswertungen wurden von W.E. Spear et al. durchgeführt, nachdem die Proben an unserem Institut im eingangs geschilderten Verfahren hergestellt worden waren. Die bisher einzige Arbeit über die elektrischen und optischen Eigenschaften von dünnen Phosphorschichten stammt von Moss (Moss 1952). Er stellte die Filme her durch Verdampfen und anschliessendes Tempern im Vakuum zwischen $T = 250^{o}C$

und 320°C. Betrachtet man seine Angaben - Aktivierungsenergie 0.75 eV, Bestrahlung erhöht die Leitfähigkeit bis auf das 20-fache - im Licht der neuen Ergebnisse, so scheint es wahrscheinlich, dass es sich bei seinen Proben um unvollständige Polymerisate von der weissen Phosphormodifikation gehandelt hat.

Für die Untersuchungen wurden die Phosphorfilme auf die in Figur 26 dargestellten Substrate abgeschieden. Diese bestanden aus 0.8 mm dicken Vycorscheiben von 20 mm Durchmesser, die mit je drei entweder aufgedampften Gold- oder Silberelektroden oder gesputterten Molybdän- oder Aluminiumelektroden versehen waren, wobei zwischen den Streifen ein Spalt von 250 μ offenblieb. Auf die Plättchen wurden zwischen 3 und 20 μ dicke Phosphorschichten abgeschieden.

Für die Messungen der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zwischen Raumtemperatur und 450 K in einem Vakuum von $\approx 10^{-3}$ Torr wurde ein automatisiertes System eingesetzt, bestehend aus einem Keithley Elektrometer und Digital-Voltmeter, gekoppelt mit einem Rechner HP 9821. Der Probenhalter, der am Ende eines Metallstabes befestigt war, wurde mit einer Heizspirale langsam aufgeheizt. Zum Abkühlen wurde der Metallstab in flüssigen Stickstoff gesteckt. Das Ablesen von Temperatur und Leitfähigkeit erfolgte automatisch in bestimmten Zeitintervallen.

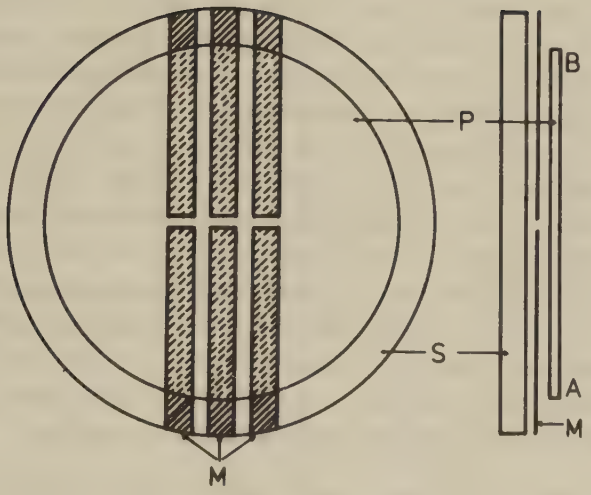
Bei den Photoleitfähigkeitsmessungen wurde die Anzahl Photonen bei variabler Wellenlänge mit einer geeichten Vakuum-Photozelle bestimmt.

Das Hauptaugenmerk bei den Untersuchungen wurde auf den möglichen Einfluss von Luftsauerstoff auf die elektrischen Eigenschaften des abgeschiedenen Phosphors gerichtet. Zu diesem Zweck wurden die Proben vor den Messungen drei verschiedenen Prozeduren unterworfen:

a) Nach der Abscheidung sofortiges Einschmelzen in eine Glasampulle bei p $\lesssim 10^{-3}$ Torr, wobei die Plättchen maximal 15 min der Luft ausgesetzt waren.

b) Vor dem Einschmelzen unter Vakuum wurden die Proben während zirka 30 h in einem Exsikkator über Molekularsieb aufbewahrt.

c) Die Proben wurden während mehreren Tagen an der Luft gehalten.



Figur 26: Probengeometrie für die Leitfähigkeitsmessungen.
S: Substratscheibe aus Quarz. M: Metallelektroden.
P: Phosphorschicht, AB: elektrischer Kurzschlussweg
durch adsorbierte Feuchtigkeit.

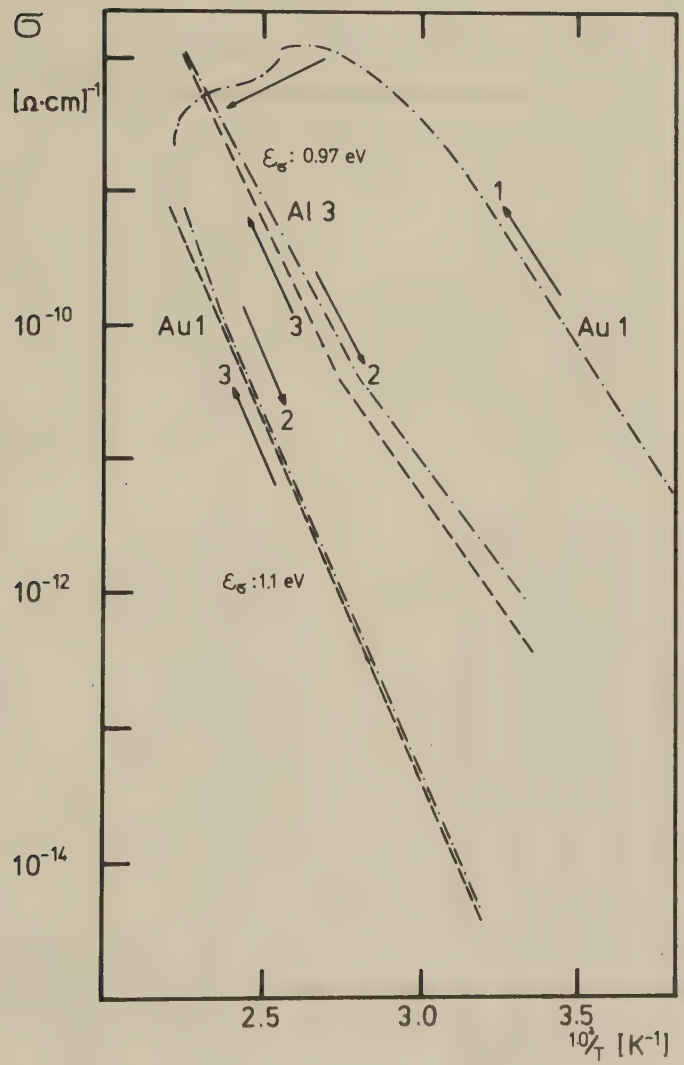
2.7.2. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit

In Figur 27 ist die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in zwei repräsentativen Beispielen dargestellt.

Der mit (1) bezeichnete Teil der Kurve des Plättchens Au 1 konnte bei allen Proben in der ersten Messung unter Vakuum beobachtet werden, sofern sie der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt gewesen waren. Es besteht wenig Zweifel darüber, dass diese starke Erhöhung der Leitfähigkeit σ auf die adsorbierte Feuchtigkeitsschicht zurückzuführen ist, indem dadurch ein paralleler Leitungsweg AB (Figur 26) eröffnet wird. Oberhalb 400 K geht die Kurve in das Teilstück (2) über; das heisst, dass die Wasserschicht nun desorbiert und die wesentlich geringere Leitfähigkeit der Phosphorschicht zum Tragen kommt. Nach dieser Desorption zeigt die Probe eine wohldefinierte Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit E_σ von 1.1 eV über einen Bereich von sechs Zehnerpotenzen in σ und zwar sowohl beim Abkühlen auf Raumtemperatur, als auch beim anschliessenden Wiederaufheizen, wobei erst oberhalb 430 K kleine Abweichungen in den beiden Kurven (abkühlen bzw. aufheizen) bemerkbar werden.

Stellvertretend für die anderen Proben steht in Figur 27 die Kurve für Al 3, aufgenommen nach Tempern an der Luft bei 150°C während 1 Stunde, die insofern von der ersteren abweicht, als E_σ nur über einen kleineren Leitfähigkeitsbereich bei höherer Temperatur definiert werden kann. Mit abnehmender Temperatur tritt ein deutliches Abweichen der Kurve von einer Geraden auf, was vermuten lässt, dass hier eine Aenderung im vorherrschenden Leitungsmechanismus einsetzt.

In Tabelle 12 sind neben allgemeinen Abscheidungsbedingungen, wie Abscheidungstemperatur (T_D), Schichtdicke ($\bar{d}$), Abscheidungsgeschwindigkeit ($\frac{\Delta G_D}{\tau_D}$) und Aufbewahrungsart der Probe zwischen Ablagerung und Messung (s. 2.7.1.) der Leitfähigkeit, die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit im Temperaturbereich $\gtrsim$ 360 K (Δ), der dazugehörige präexponentielle Faktor σ_∞ (o) und die Aktivierungsenergie zwischen 300 und 330 K ($\square$) wiedergegeben. Die Aktivierungsenergie für T $\gtrsim$ 360 K liegt recht einheitlich zwischen 0.9 und 1.1 eV mit σ_∞-Werten zwischen 200 und 1000 $(\Omega \cdot cm)^{-1}$. Die Steigungen



Figur 27: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit für die Proben Au 1 und Al **3**. Kurve (1): erste Messung im Vakuum nach der Abscheidung. Kurven (2) und (3) nachfolgende Experimente.

Probe	Al 1	Al 3	Au 1	Au 4	Mo 3	Mo 4
T_D [°C]	89	93	72	92	73	85
$\bar{d}$ [μ]	3.0	19.2	9.5	3.1	3.1	4.0
$\frac{\Delta G_p}{\tau_p}$ [$\mu \cdot h^{-1}$]	33.0	46.2	12.6	34.2	12.6	48.0
Luftkontakt (vgl. Text)	b	c	c	a	c	b

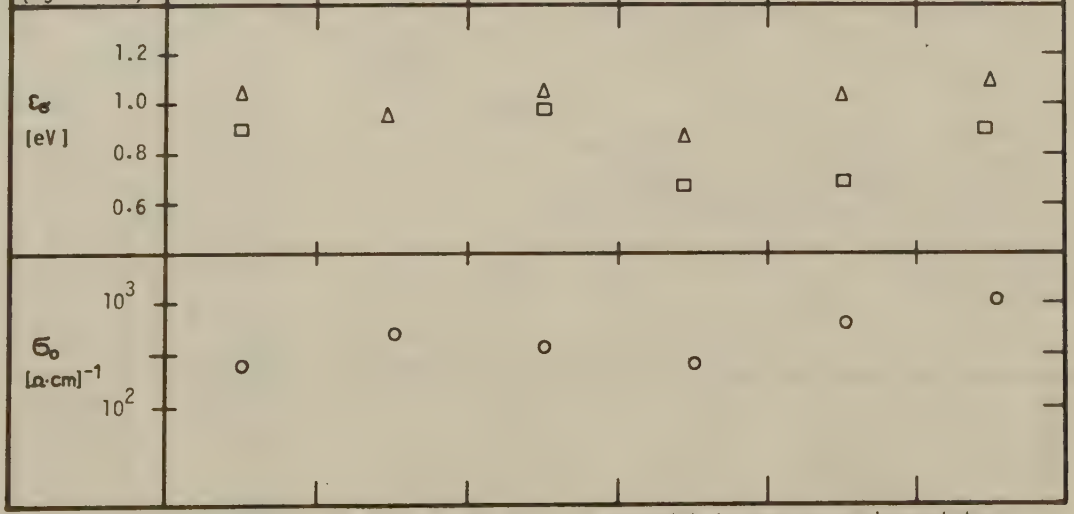


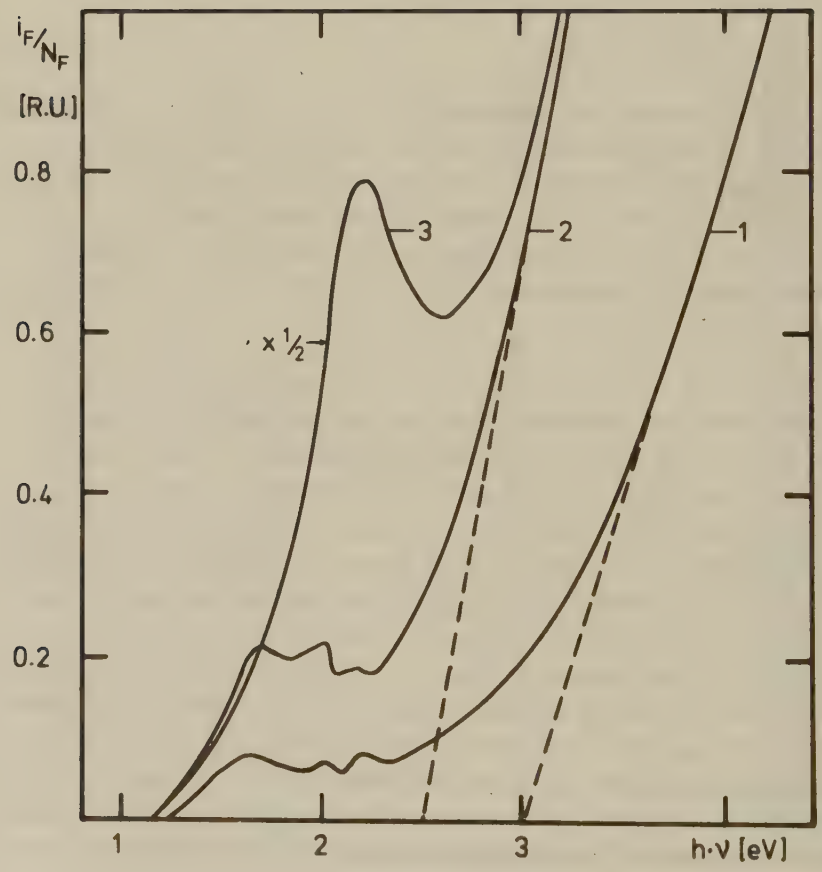
Tabelle 12: Zusammenfassung der Daten für die in Leitfähigkeitsmessungen eingesetzten Proben. T_D: Abscheidungstemperatur, $\bar{d}$: Schichtdicke, $\frac{\Delta G_p}{\tau_p}$: Abscheidungsgeschwindigkeit, (a), (b), (c): Behandlungsmethode (s. Text), ε_σ: Aktivierungsenergie über 350 K (Δ) und zwischen 300 und 330 K (□), σ_0: Präexponentieller Faktor.

der Kurven in Raumtemperaturnähe sind probenabhängig und sehr wahrscheinlich kontrolliert durch Dichte und Verteilung der Zustände in der Bandlücke. Im übrigen zeitigen die bisherigen Ergebnisse keine Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial, von den Abscheidungsbedingungen oder Kontamination, sofern die Feuchtigkeitsschicht durch Ausheizen über 400 K desorbiert wurde.

2.7.3. Photoleitfähigkeit

Die Photoleitfähigkeit bei Raumtemperatur, σ_{Ph} , wurde durch Bestrahlung mit einer 50 W-Wolframlampe ermittelt. Es zeigte sich dabei die interessante Erscheinung, dass alle Proben, unabhängig von der Charakteristik ihrer Dunkelleitfähigkeit, mit dieser Beleuchtung eine Photoleitfähigkeit $\sigma_{Ph} \simeq 10^{-11}\ (\Omega \cdot cm)^{-1}$ aufwiesen. Das lässt den Schluss zu, dass bei Photoanregung der Transportmechanismus in den untersuchten Beispielen derselbe sein muss.

In Figur 28 ist die spektrale Verteilungskurve der Photoleitfähigkeit bei Raumtemperatur für die Probe Al 3 vor und nach dem Tempern im Vakuum bei $T \simeq 500$ K (Kurven (1) und (2)), sowie nach Tempern der Probe in Luft auf $T = 447$ K (Kurve (3)) zu sehen. Aufgetragen ist der Photostrom geteilt durch die Anzahl der auftreffenden Photonen, i_{Ph}/N_{Ph}, in relativen Einheiten gegen die Photoenergie in eV. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur im Vakuum durchgeführt. In diesem Fall, wie auch für die übrigen untersuchten Proben, ergab sich für den Beginn der Photoleitfähigkeit übereinstimmend ein Wert von 1.0 bis 1.1 eV. Zwischen 1.5 und 2.3 eV sind einige Unregelmässigkeiten feststellbar. Der darauf folgende Anstieg der Kurven, der nach dem Ausheizen schärfer ausfällt, lässt vermuten, dass die optische Bandlücke in der Region zwischen 2.5 und 3 eV liegt. Von Interesse ist, dass durch das Tempern an der Luft die Photoleitfähigkeit bei $\simeq 2.2$ eV um etwa eine Grössenordnung ansteigt. Das lokale Maximum bei $\simeq 2.2$ eV wird also wesentlich höher, diejenigen bei $\simeq 1.7$ und 2.0 eV kleiner.



Figur 28 : Spektrale Abhängigkeit in eV des normierten Fotostroms, i_{Ph}/N_{Ph}, für die Probe Al 3. Kurve (1): vor dem Tempern. Kurve (2): nach dem Tempern. Kurve (3) nach dem Tempern in Luft bis 447 K.

2.7.4. Diskussion der Ergebnisse

Da bisher aussagekräftige Messungen der Thermokraft oder des Feldeffektes fehlen, kann nicht schlüssig entschieden werden, ob es sich bei den Leitfähigkeiten um Elektronen- oder Löcherleitung handelt. Trotzdem sind aufgrund der bisherigen Resultate einige Aussagen möglich.

Als erstes deutet der präexponentielle Faktor σ_o von 200 bis 1000 $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ für die Region $T \gtrsim 360$ K auf einen Ladungstransport in delokalisierten Zuständen. Dann kann die Aktivierungsenergie ε_σ , die zwischen 1.0 und 1.1 eV liegt, identifiziert werden mit $(\varepsilon_L - \varepsilon_F)_o$ oder $(\varepsilon_F - \varepsilon_V)_o$ (L = Leitung, F = Fermi, V = Valenz). Dieser Schluss wird durch das wohldefinierte Einsetzen des Photostromes bei ungefähr 1.1 eV gestützt, was optische Uebergänge zwischen Zuständen nahe dem Ferminiveau und einer der Bandkanten bedingt. Weiter kann man daraus folgern, dass Photostrom und Dunkelstrom auf dem gleichen Leitungsmechanismus basieren.

Mit einer optischen Bandlücke von 2.5 bis 3 eV liegt das Ferminiveau näher bei den delokalisierten Zuständen, die den Hauptleitungsweg bilden. Die in den Kurven (1) und (2) der Figur 28 auftretenden Diskontinuitäten sind dann mit Zuständen auf der entgegengesetzten Seite des Ferminiveaus assoziiert und widerspiegeln möglicherweise die Wechselwirkung von absorbierten Gasen mit der Phosphorstruktur. Die starke Zunahme der Photoleitfähigkeit σ_{Ph} , welche die Kurve (3) zeigt, nachdem die Probe in der Luft ausgeheizt worden ist, könnte bedeuten, dass diese Erscheinung durch den Luftsauerstoff bewirkt wird.

3. SCHLUSSBETRACHTUNGEN

Der Grundgedanke bei der vorliegenden Arbeit war, die hohe Elektronenenergie des nicht-isothermalen Niederdruck-Wasserstoffplasmas, die Reaktionen ermöglicht, die sonst kinetisch gehemmt sind, für den Transport von Phosphor und Arsen auszunützen.

Es wurden Versuchsanordnungen und -bedingungen erarbeitet, in denen roter Phosphor und Arsen als interessante Halbleiter in der Wasserstoffentladung transportiert und anschliessend in einer (im Falle von Phosphor) amorphen Modifikation in Form von dickeren Schichten oder, auf geeigneten Substraten, von dünnen Filmen abgelagert werden konnten.

Dabei zeigte sich, dass dem Transportvorgang bei richtiger Wahl der Parameter eine erstaunliche reinigende Wirkung innewohnt. Aufgrund der Abhängigkeit der Verdampfungsrate von der Verdampfungstemperatur konnte gezeigt werden, dass der Transport durch eine chemische und nicht durch eine thermische Verdampfung zustande kommt.

Der in der Wasserstoffentladung transportierte Phosphor erlaubte zudem verschiedene strukturelle, morphologische und physikalische Untersuchungen, die bis anhin mangels genügender Dauerhaftigkeit des Materials nicht möglich waren. Deren wesentliche Ergebnisse seien hier nochmals kurz zusammengefasst.

In seiner Struktur immer noch amorph, aber mit einer recht guten Nahordnung im atomaren Bereich und einer höheren Dichte als der rote amorphe Phosphor, zeigt das Transportprodukt, das bei Temperaturen über $\simeq 150^{o}C$ erhalten wird, deutliche Ansätze zu Nadel- und Faserwachstum. Wird es in der Nähe der maximalen Abscheidungstemperatur erzeugt, so erweist es sich als bemerkenswert stabil gegenüber Luftfeuchtigkeit und besitzt einen sehr kleinen Verdampfungskoeffizienten (10^{-8}).

Schichten, bei deren Herstellung die Abscheidungstemperatur weit von der maximalen entfernt ist (d.h. hohe Verdampfungstemperatur im Vergleich zur Substrattemperatur), zeichnen sich dem gegenüber durch geringe Stabilität aus. Ihre Eigenschaften liegen viel näher bei denen des Edukts.

Dieser Unterschied dürfte im wesentlichen durch die grössere Menge an Wasserstoff, die beim Transport eingebaut wird, begründet sein, wie aus Temperversuchen, massenspektrometrischen und IR-Messungen beobachtet werden konnte. Es konnte allerdings nicht schlüssig bestimmt werden, in welcher Form der Wasserstoff im Gitter und an der Oberfläche des Phosphors gebunden wird.

Bezüglich der physikalischen Eigenschaften führten die bisherigen Messungen der elektrischen und der Photoleitfähigkeit zum Ergebnis, dass der elektrische Strom hauptsächlich über einen Transport von Ladungsträgern in delokalisierten Zuständen bewirkt wird. Obgleich Resultate in grosser Zahl vorliegen, mussten bislang noch viele Fragen im Zusammenhang mit dem Transport in der Wasserstoff-Niederdruckentladung und den Eigenschaften des transportierten Phosphors unbeantwortet bleiben, so dass sich auf diesem Gebiet für die Zukunft ein weites Betätigungsfeld eröffnet.

4. LITERATURVERZEICHNIS

Beyeler, H.U., Vepřek, S., J. Phys. Chem. Sol., im Druck (1978)

Brodsky, M.H., Cardona, M., Cuomo, J.J., Phys. Rev. B 16, 3556 (1977)

Brunner, J., Thueler, M., Vepřek, S., Wild, R., Helv. Phys. Acta 51, 461 (1978)

Deiss, E., Vepřek, S., Wild, R., zur Veröffentlichung (1978)

Gmelin's Handbuch der Anorg. Chemie, Bd. 15, Verlag Chemie, Weinheim/ Bergstrasse (1959)

Handbook of Chemistry & Physics, 55th Ed., Weast, R.C. (editor), CRC-Press, Ohio (1974/75)

Haque, M.R., Oswald, H.R., Vepřek, S., Proc. XIIth Int. Conf. Phenom. Ionized Gases, Part 1, Eindhoven (Niederlande), 18/22, p. 42, August 1975

Haque, M.R., Oswald, H.R., Vepřěk, S., Z. phys. Chem., im Druck (1978)

Hollahan, J.R., Bell, A.T. (editors), Techniques and Applications of Plasma Chemistry, J. Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto (1974)

JANAF Thermochemical Tables, Second Edition, Stull, D.R., Prophet, H. (directors) (1971)

Knippenberg, W.F., Lersmacher, B., Lydtin, H., Moore, W.A., Philips Techn. Rev. 28, 231 (1967)

Moss, T.S., Photoconductivity in the Elements, Butterworths, London (1952)

Mott, N.F., Davis, E.A., Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford (1971)

Nakamoto, K., J. Wiley & Sons, New York, London (1963)

Oswald, H.R., Eggli, R., Anleitung zum instrumentellen und quantitativ analytischen Praktikum, Zürich (1977)

Roe, D.K., Toni, J.A., Anal. Chem. 37, 1503 (1965)

Schäfer, H., Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim/ Bergstrasse (1962)

Schötzau, H.J., Vepřek, S., Appl. Phys. 7, 271 (1975)

Somorjai, G.A., Lester, J.E. in: Progress in Solid State Chem., Vol. 4, H. Reiss (editor), Pergamon Press, Oxford (1967)

Spear, W.E., LeComber, P.G. in: Amorphous and Liquid Semiconductors, W.E. Spear (editor), Stevenson Ltd., Dundee (1977)

Spear, W.E., LeComber, P.G., Vepřek, S., Wild, R., Phil. Mag., im Druck (1978)

Tauc, J. (editor), Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum Press, London, New York (1974)

Tölg, G. et al., Z. Anal. Chem. 260, 207 (1972)

Vepřek, S., Hauptman, Z., Z. anorg. allg. Chem. 359, 313 (1968)

Vepřek, S., J. Chem. Phys. 57, 952 (1972)

Vepřek, S., J. Crystal Growth 17, 101 (1972)

Vepřek, S., Peier, W., Chem. Phys. 2, 478 (1973)

Vepřek, S., Z. phys. Chem. N.F. 86, 95 (1973)

Vepřek, S., Cocke, D.L., Gingerich, K.A., Chem. Phys. 7, 294 (1975)

Vepřek, S., Oswald, H.R., Z. allg. anorg. Chem. 412, 190 (1975)

Vepřek, S. in: Topics in Current Chemistry, Vol. 5b, F.L. Boschke (editor), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1975)

Vepřek, S., unveröffentlicht (1975/6)

Vepřek, S., Pure Appl. Chem. 48, 163 (1976)

Vepřek, S., Habilitationsschrift, Zürich (1977)

Vepřek, S., unveröffentlicht (1977)

Vepřek, S., Hertz, J., Wild, R., zur Veröffentlichung (1978)

5. VERDANKUNGEN

Zum Schluss möchte ich es nicht versäumen, all jenen meinen Dank auszusprechen, die durch ihre Mithilfe das Zustandekommen dieser Arbeit erst ermöglichten.

Namentlich sei gedankt den Herren Dr. A. Räuber (Institut für Festkörperphysik, Freiburg i. Br.), Dr. R. Reinmann (Schweiz. Aluminium AG, Neuhausen) und LPD Dr. A. Wyttenbach (EIR, Würenlingen) für analytische Untersuchungen, H. Rabeneck (Universität Münster, B.R.D) für massenspektrometrische Messungen, Dr. W.E. Spear (Universität Dundee) für elektronische, Dr. J. Brunner (ETH, Zürich) für XPS- und E. Deiss (ETH, Zürich) für ESR-Messungen.

Daneben seien auch die zahlreichen Angehörigen unseres Institutes nicht vergessen, die mir stets mit freundlichem Rat und guter Tat zur Seite standen, allen voran die Herren Dr. R. Eggli, A. Portmann, J. Hertz und Fräulein E. Gehrer, sowie die Mitarbeiter von Glasbläserei und Werkstatt.

Ein spezieller Dank aber gebührt P.D. Dr. S. Vepřek für seine unermüdliche, tatkräftige Unterstützung und seine vielen zündenden Ideen, die mir in manch kritischer Situation weitergeholfen haben.

Mein aufrichtiger Dank gehört im besonderen auch Prof. Dr. H.R. Oswald, unter dessen kundiger Leitung die Arbeit erst entstehen konnte und der meinen Problemen zu jeder Zeit mit offenem Sinn und gutem Rat begegnete.

6. LEBENSLAUF

Am 11. Mai 1944 wurde ich, René Wild, Bürger der Gemeinde Urnäsch AR, als zweiter Sohn von drei Kindern des Max und der Hanny Wild in St. Gallen geboren. Nach unserem Wohnortswechsel nach Zürich besuchte ich in Zürich-Schwamendingen Primar- und Sekundarschule und trat 1959 in die Kantonale Handelsschule Zürich ein, wo ich im Herbst 1963 mit der Handelsmatura abschloss.

Unmittelbar anschliessend bildete ich mich während 1 1/2 Jahren zum Primarlehrer aus und erwarb das Patent. Darauf unterrichtete ich ab Frühjahr 1965 für 2 Jahre auf der Realschulstufe in Regensdorf, worauf mir das Wählbarkeitszeugnis erteilt wurde.

Nach verschiedenen längeren Vikariaten und Ablegen von erforderlichen Zusatzprüfungen immatrikulierte ich mich im Herbst 1968 an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich für das Chemie-Studium und diplomierte im Sommer 1974 unter Leitung von Prof. Dr. M. Hesse in organischer Chemie. In meiner Diplomarbeit befasste ich mich mit dem massenspektrometrischen Fragmentierungsmechanismus bei N-Acetyl-ω-phenylalkylaminen.

Seit Frühjahr 1975 bin ich als kantonaler Assistent am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich angestellt und arbeite wissenschaftlich unter Prof. Dr. H.R. Oswald in der Gruppe von P.D. Dr. S. Vepřek auf dem Gebiet der Plasmachemie, wo ich mich speziell mit dem Transport von Phosphor und Arsen in der Niederdruck-Wasserstoff-Entladung beschäftigte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen bei folgenden Dozenten:

H. Arend, E. Batschelet, K. Bernauer, P.S. Chen, A. Dreiding, E. Dubler, C.H. Eugster, H. Fischer, J.R. Günter, E. Hadorn, H.J. Hansen, H.J. Hediger, W. Heinzelmann, M. Hesse, E. Kaldis, H. Labhart, W. Ludwig, V. Meyer, H.R. Oswald, W. v.Philipsborn, H. Schmid, Th. Stalder, K. Streuli, H. Tobler, S. Veprek, M. Viscontini, B.L. v.d.Waerden, G. Wagnière, F. Waldner, H. Werner, O. Woodtli, A. Wyttenbach.